

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRESENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

PAR

M. ISIDOR HERMAN

1^{re} THÈSE. — Sur les cétones-alcools- β *aa*-dialcoylées.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 25 Février 1909 devant la Commission d'examen

Président : M. ARTH.
Examineurs { MM. BLAISE
WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR, 1

1909

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRESENTÉES

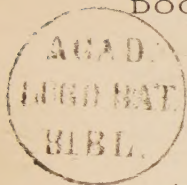
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

PAR

M. ISIDOR HERMAN



1^{re} THÈSE. — Sur les cétones-alcools- β *ou* dialcoylées.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 25 Février 1909 devant la Commission d'examen

Président : M. ARTH.
Examineurs { MM. BLAISE.
WAHL.

NANCY

IMPRIMERIE P. PIERRON, RUE DU FOUR,

1909



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✱, I 0.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✱, I 0, C ✱.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C ✱, I 0, C ✱; FRIANT, I 0; HALLER, C ✱, I 0.

Professeurs

MM. LE MONNIER, ✱, I 0, ✱.	<i>Botanique.</i>
FLOQUET, ✱, I 0.	<i>Analyse.</i>
THOULET, ✱, I 0.	<i>Minéralogie.</i>
MOLK, I 0.	<i>Mécanique rationnelle.</i>
ARTH, ✱, I 0.	<i>Chimie industrielle.</i>
BLONDLOT, O ✱, I 0.	<i>Physique.</i>
CUÉNOT, I 0, ✱.	<i>Zoologie.</i>
GUNTZ, ✱, I 0.	<i>Chimie minérale.</i>
VOGT, I 0.	<i>Mathématiques appliquées.</i>
PETIT, ✱, I 0, ✱.	<i>Chimie agricole.</i>
MULLER, I 0.	<i>Chimie physique et électro-chimie.</i>
CARTAN, I 0.	<i>Calcul différentiel et intégral.</i>
NICKLÈS, I 0.	<i>Géologie.</i>
MINGUIN, I 0.	<i>Chimie.</i>
GUTTON, I 0.	<i>Physique.</i>
BLAISE, I 0.	<i>Chimie organique.</i>

Professeurs adjoints

MM. GAIN, I 0.	<i>Botanique.</i>
BOUIN, I 0, ✱.	<i>Zoologie appliquée.</i>
ROTHÉ, A 0.	<i>Physique.</i>

Maîtres de conférences

MM. MAUDUIT, A 0.	<i>Electrotechnique.</i>
WAHL, A 0.	<i>Chimie tinctoriale.</i>

Chargé d'un cours complémentaire

M. MARSAL, A 0. *Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I 0.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

MONSIEUR E.-E. BLAISE

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

Hommage de profonde gratitude.

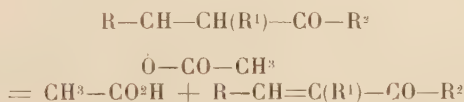
PREMIÈRE THÈSE

SUR LES

CÉTONES-ALCOOLS- β $\alpha\alpha$ -DIALCOYLÉES

INTRODUCTION

Il n'existait pas jusqu'ici de méthode générale permettant de préparer une cétone alcool β de constitution donnée, aussi le nombre de ces cétones qui sont connues est-il très restreint. MM. Blaise et Maire (1) ont montré récemment que les éthers acétiques de ces cétones pouvaient être obtenus très aisément en condensant les chlorures des acides β acétoxylés avec les dérivés organométalliques mixtes du zinc, et ce procédé présente un grand caractère de généralité. Mais ils ont reconnu en outre que les cétones alcools β étaient excessivement instables, la saponification de leurs éthers acétiques, même à froid, conduit en général non pas aux cétones alcools elles-mêmes, mais à leurs produits normaux de déshydratation : les cétones non saturées $\alpha\beta$.



Il était intéressant de rechercher comment se comporteraient les cétones β acétoxylées disubstituées en α . On voit en effet que, dans ce cas, une déshydratation normale de la cétone alcool correspondante est impossible,



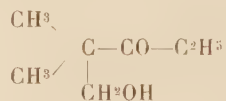
et par suite, cette cétone doit être stable, à moins qu'elle ne subisse d'autres dédoublements ou transpositions sous l'influence des alcalis. On pouvait de même prévoir, par analogie

(1) Ann. de Ch. et Ph. 8^e série. t. XV, p. 556.

avec ce qui a lieu dans le cas des acides alcools du même type, que les agents de déshydratation détermineraient des transpositions intéressantes.

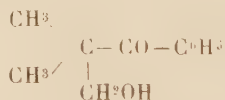
C'est précisément l'étude de la préparation des cétones alcools β disubstituées en α , des dédoublements de ces cétones et de leurs transpositions qui fait l'objet de cette thèse.

Elle est divisée en trois parties. — La première traite de la préparation d'une cétone-alcool purement acyclique — la β -oxypseudobutyléthylcétone :



de son dédoublement et de sa transposition sous l'action des alcalis à chaud ainsi que de sa déshydratation directe au moyen de l'anhydride phosphorique.

Dans la seconde partie nous exposons la préparation d'une cétone-alcool β possédant un radical phényle fixé sur l'atome de carbone cétonique — la β -oxypseudobutylphénylcétone :



Nous indiquons les résultats obtenus dans l'action de la potasse aqueuse à chaud sur ce corps, et dans l'action des agents déshydratants.

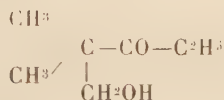
Dans la troisième partie, nous exposons nos recherches sur une cétone-alcool également phénylée mais dans laquelle le groupement phényle est au contraire fixé sur l'atome de carbone alcoolique.

Ce travail a été inspiré par M. E.-E. Blaise, et a été exécuté entièrement dans son laboratoire, sous sa direction et avec l'aide de ses conseils bienveillants et éclairés. Qu'il nous soit permis de remercier ici notre savant maître et de lui adresser l'expression de notre plus profonde gratitude.

PREMIÈRE PARTIE

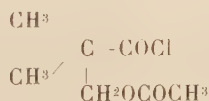
CHAPITRE PREMIER

β -OXY-PSEUDOBUTYL-ÉTHYL-CÉTONE



Nous l'avons préparée suivant la méthode générale de MM. Blaise et Maire (1) qui consiste dans la condensation des chlorures d'acides β -acétoxylés avec les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. On obtient ainsi des cétones β -acétoxylées avec un très bon rendement; par saponification au moyen des alcalis on passe ensuite aux cétones-alcools β correspondantes.

Chlorure de l'Acide acétoxypivalique



Nous avons préparé d'abord l'acide acétoxypivalique d'après la méthode de MM. Blaise et Marcilly (2). Pour chlorurer, on mélange une molécule d'acide acétoxypivalique avec une molécule plus 20 % en excès de chlorure de thionyle et on chauffe au bain-marie jusqu'à 80°, en agitant de temps en temps. Le chlorure d'acide formé, distillé dans le

(1) Blaise et Maire Ann. de Ch. et Ph. t. XV, p. 556 8° S.

(2) Blaise et Marcilly Bull. Soc. Chim. (3) t. 31, p. 110.

vide, bout à 84° sous 12 $\frac{m}{m}$. Nous avons obtenu un rendement de 95 %.

Analyse. — S : 0,2103 — Ag NO₃ $\frac{N}{10}$: 11,85^{cc}

Cl % trouvé : 19,96 — Calculé pour C⁷H¹⁰O³Cl — Cl % : 19,87

DÉRIVÉS. — Anilide. — Une solution de 4 gr. de chlorure d'acide dans 12 gr. d'éther absolu est ajoutée peu à peu, et en refroidissant, à une solution de 5 gr. d'aniline (2 mol. plus 10 % en excès) dans 12 gr. du même dissolvant. On laisse reposer plusieurs heures, on reprend par l'eau pour dissoudre le chlorhydrate d'aniline, on lave la solution éthérée avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potasse et enfin avec un peu d'eau. On sèche sur du sulfate de sodium anhydre, on chasse l'éther et on purifie l'anilide en le faisant cristalliser dans le benzène.

Aiguilles blanches fusibles à 87° ; soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool.

Analyse. — S : 0,2308 — V : 12,4 à 15° — H corr. : 725 $\frac{m}{m}$

N % trouvé : 6,07 — Calculé pour C¹³H¹⁷O³N — N % : 5,97

p-Toluide. — On ajoute 4 gr. de chlorure d'acide dissous dans 12 gr. d'éther absolu à une solution de 5g,5 de p-toluidine (2 mol. plus 10 % en excès) et 12 gr. d'éther absolu ; même traitement que pour l'anilide.

On purifie par deux cristallisations dans le benzène additionné d'éther de pétrole.

Aiguilles fusibles à 79°.

Analyse. — S : 0,2249 — V : 12,3 à 18° — H corr. : 720 $\frac{m}{m}$

N % trouvé : 6,08 — Calculé pour C¹⁴H¹⁹O³N — N % : 5,64

Préparation du dérivé organo métallique mixte du Zn

Nous avons opéré suivant la méthode indiquée par M. Blaise.

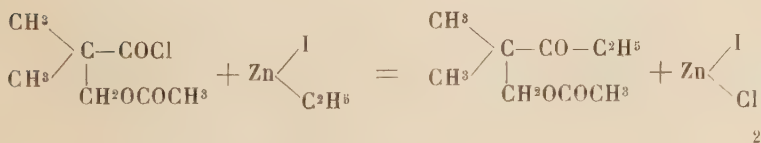
Dans un ballon muni d'un réfrigérant et placé dans un bain de chlorure de calcium on chauffe pendant une heure environ

jusqu'à 110° : un mélange d'iodure d'éthyle, de couple Zn/Cu d'éther acétique et de toluène sec ; on laisse un peu refroidir et on ajoute une quantité de toluène égale à celle déjà ajoutée ; on laisse refroidir tout à fait et on transvase dans un autre ballon, dans lequel on introduit le chlorure d'acide.

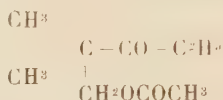
Les proportions employées étaient, pour 1 mol. de chlorure d'acide acétoxy-pivalique, 1 mol. plus un tiers de dérivé organo-métallique, c'est-à-dire, pour 178 gr. de chlorure d'acide acétoxy-pivalique, 208 gr. de C²H⁵I, 187 gr. de Zn/Cu, 40 gr. d'éther acétique et 160 gr. de toluène sec employé en deux fois.

Action de chlorure d'acide acétoxy-pivalique sur l'iodure de Zn-éthyle

Nous avons fait tomber goutte à goutte le chlorure d'acide additionné de son volume de toluène dans l'iodure de Zn-éthyle refroidi à 0°. On laisse ensuite reposer une demi-heure. Quand la température ne s'élève plus et quand on ne sent plus l'odeur du chlorure d'acide, on décompose par l'eau en refroidissant toujours à 0° et en agitant. On ajoute ensuite un peu d'acide sulfurique à 20 % pour dissoudre l'hydroxyde de zinc formé, on sépare les deux couches, on lave la solution toluénique deux fois avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque, puis avec de l'eau, et avec une solution aqueuse de bicarbonate de potasse additionnée de quelques gouttes d'une solution d'hyposulfite de soude ; après un dernier lavage à l'eau, on sèche sur du sulfate de soude. Le toluène est chassé au bain-marie dans le vide et le résidu est distillé dans le vide. La réaction est la suivante :



β -Acétoxypseudobutyl-éthylcétone



Cette cétone bout sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ à 98°-99°; elle cristallise après refroidissement; le rendement en cétone acétoxylée brute était de 78 %.

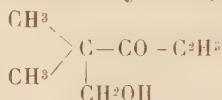
Purifiée par cristallisation dans l'éther de pétrole 30°-60°, elle forme de belles aiguilles blanches fusibles à 29°.

Analyse. — S : 0,1654 — CO₂ : 0,3812 — H₂O : 0,1410

Trouvé C % : 62,85 — H % : 9,34

Calculé pour C⁸H¹⁶O³ — C % : 62,75 — H % : 9,37

β -Oxypseudobutyl-éthylcétone



Comme nous l'indiquerons plus loin, les alcalis attaquent à chaud la cétone-alcool, aussi, pour obtenir cette dernière, avons-nous employé le procédé suivant de saponification à froid.

30 gr. de β -acétoxypseudobutyl-éthylcétone sont mélangés, en refroidissant dans l'eau, avec 110 gr. d'une solution de potasse à 10 % (1 mol. plus 10 % en excès). On laisse le mélange à l'agitateur mécanique pendant 6 à 8 heures, puis on l'additionne de quelques gouttes d'acide acétique pour neutraliser l'excès de potasse employée. On ajoute alors peu à peu, et sans laisser la température s'élever, 45 gr. de carbonate de potasse pour diminuer la solubilité de la cétone-alcool, puis on épuise trois fois à l'éther. La solution éthérée est lavée avec 3 ou 4 centimètres cubes d'eau et séchée sur le carbonate de potasse. Après avoir chassé l'éther, on distille la cétonne-alcool dans le vide; elle bout à 88° sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Le rendement est de 85 %.

Analyse. — S : 0,1720 — CO₂ : 0,4045 — H₂O : 0,1690

Trouvé C % : 64,14 — H % : 10,99

Calculé pour C⁷H¹⁴O² — C % : 64,56 — H % : 10,84

DÉRIVÉS. — Oxime. — 3 gr. de cétone-alcool sont mélangés avec 2g,6 de chlorhydrate d'hydroxylamine (1 mol. plus 60 % en excès) dissous dans très peu d'eau et 2g,25 de carbonate de potasse (1/2 mol. plus 40 % en excès) également dissous dans l'eau. On chauffe le mélange au bain-marie pendant une heure, puis on épuise à l'éther et la solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre. L'éther étant chassé, l'oxime cristallise. On la purifie par recristallisation dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Petits cristaux fusibles à 80°, facilement solubles dans le benzène.

Analyse. — S : 0,1411 — V : 12,25 à 14° — H corr. : 731,9 %
N % trouvé : 9,94 % — Calculé pour $C^7H^{15}O^2N$ — N % : 9,67

Phénylhydrazone. — 3 gr. de cétone-alcool sont mélangés avec 2g,75 de phénylhydrazine (1 mol. plus 10 % en excès) ; au bout de quelques jours, la précipitation de la phénylhydrazone est complète. Purifiée par recristallisations répétées dans l'alcool additionné de quelques gouttes d'eau, la phénylhydrazone forme des aiguilles jaune clair, fusibles à 104°/105°. Instable à l'air, facilement soluble dans l'alcool à froid, dans le benzène à chaud, insoluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — S : 0,1115 — V : 12,6 à 16° — H corr. : 733,2 %
N % trouvé : 12,88 % — Calculé pour $C^{13}H^{20}N^2O$ — N % : 12,75

Semicarbazone. — 3 gr. de cétone-alcool sont ajoutés à une solution de 2g,8 de chlorhydrate de semicarbazide (1 mol. plus 10 % en excès) et de 17 gr. d'acétate de soude à 25 % ; on agite le mélange et après une heure la précipitation commence ; on refroidit à 0°, on essore le précipité et on le purifie par cristallisation dans l'eau.

Petits cristaux fusibles à 122° par projection.

Analyse. — S : 0,0614 — V : 11,8 à 11° — H corr. : 735,8 %
N % trouvé : 22,37 — Calculé pour $C^8H^{17}O^2N^3$, — N % : 22,49

Phényluréthane. — 5 gr. de cétone-alcool sont mélangés avec 5 gr. d'isocyanate de phényle (1 mol. plus 10 % en

excès) ; après quelques jours le mélange se prend en masse ; on chauffe une demi-heure au bain-marie et on laisse de nouveau reposer 24 heures. Après avoir ajouté un peu d'éther de pétrole, on essore et on lave au pétrole pour éliminer l'isocyanate de phényle. On purifie enfin en faisant cristalliser deux fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Petits cristaux incolores fusibles à 62°,5.

Analyse. — S : 0.2362 — V : 11,9 à 14° — H corr. : 734,6 %
N % trouvé : 5,79 % — Calculé pour $C^{14}H^{19}O^3N$ — N % : 5,64

CHAPITRE II

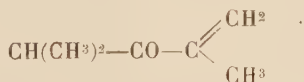
ACTION DES ALCALIS AQUEUX A CHAUD SUR LA β -OXY-PSEUDOBUTYL-ÉTHYLCÉTONE

a) PARTIE THÉORIQUE

Un essai de saponification à chaud de la cétone-acétoxylée nous a donné un mélange complexe de produits, ce qui a mis en évidence la sensibilité de la cétone-alcool, d'abord formée, à l'action des alcalis. La saponification à chaud donne donc lieu à une réaction complexe, et nous avons été conduits à examiner l'action des alcalis à chaud sur la cétone-alcool. Les expériences qui seront décrites dans la suite nous ont montré que la cétone-alcool, sous l'influence de la potasse aqueuse à 10 % à chaud, subit d'une part un dédoublement en aldéhyde formique et éthylisopropylcétone.



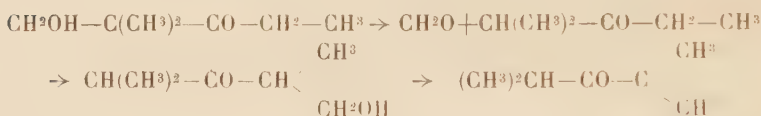
et d'autre part, une transposition moléculaire d'où résulte une cétone non saturée en C⁷: la méthovinyl-isopropylcétone.



Nous avons été amenés à penser qu'il s'agissait de la méthovinyl-isopropylcétone par les raisons suivantes: l'oxydation permanganique donne un corps volatil jaune possédant tous les caractères d'une α -dicétone, la double liaison doit donc être en α - β par rapport à la fonction cétone; en outre, en examinant le point d'ébullition de la cétone non saturée, on constate que ce point est le plus bas qui puisse exister pour

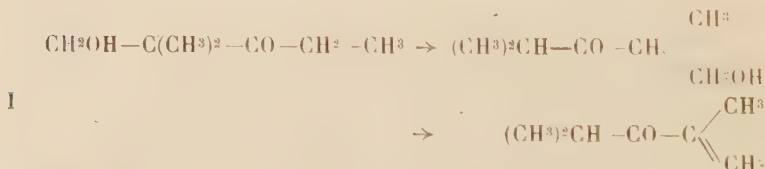
une cétone en C⁷, la chaîne doit être en conséquence aussi ramifiée que possible. Nous avons d'ailleurs établi la constitution de la cétone non saturée par synthèse et en comparant les deux cétones et leurs dérivés.

Pour expliquer la formation de cette cétone non saturée, on peut supposer qu'elle prend naissance par dédoublement de l'oxypseudobutyléthylcétone en aldéhyde formique et éthylisopropylcétone, condensation de l'aldéhyde avec cette cétone et déshydratation de la cétone-alcool formée :

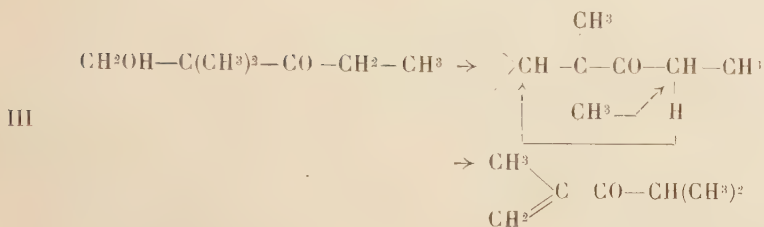
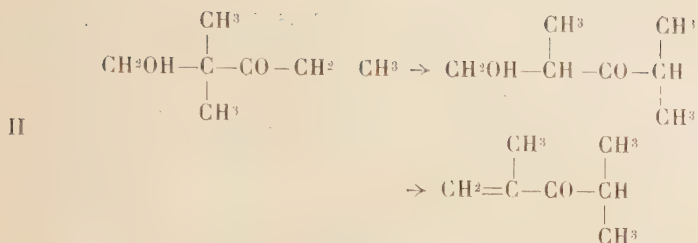


Nous avons soumis cette hypothèse à une vérification expérimentale en essayant de condenser l'éthylisopropylcétone avec l'aldéhyde formique en milieu alcalin. Or, dans aucun cas, nous n'avons pu isoler la moindre trace d'un produit de condensation, mais, au contraire, nous avons toujours pu régénérer l'éthylisopropylcétone inaltérée. D'autre part, on sait que lorsqu'il y a condensation de l'aldéhyde formique avec un composé cétonique, la fonction cétone se trouve en même temps réduite, ce qui conduit finalement à un polyalcool (1). Pour toutes ces raisons, il semble impossible d'admettre que la formation de la méthovinyli-isopropylcétone soit due à une réaction secondaire et l'on doit l'attribuer à une transposition moléculaire.

Cette transposition peut elle-même se représenter de trois manières différentes :



(1) Tollens. — Lieb. Ann. 276. 82.



D'après le premier de ces schémas, il y aurait d'abord migration du groupement fonctionnel alcoolique, puis déshydratation de la cétone-alcool formée.

D'après le second, il y aurait migration d'un méthyle avec déshydratation consécutive.

D'après le troisième, qui est conforme aux vues émises par M. Tiffeneau, il y aurait déshydratation, puis migration d'un méthyle. Cette dernière hypothèse nous semble peu probable, dans le cas particulier. Il est, en effet, difficile d'admettre que la potasse à 10 % puisse se comporter comme un agent de déshydratation, et, d'ailleurs, s'il en était ainsi, l'action de l'anhydride phosphorique sur la cétone-alcool primitive devrait fournir également de la méthovinyloisopropylcétone, ce qui n'est pas le cas, comme nous le démontrerons dans un autre chapitre, sur la déshydratation de la β -oxypseudobutyléthylcétone.

Il ne reste donc comme probables que les deux premières hypothèses : l'une admettant la migration du groupement fonctionnel alcoolique suivie d'une déshydratation, migration analogue à celle du carboxyle, qu'ont mise en évidence antérieu-

rement MM. Blaise et Courtot (1), mais reposant, cependant, sur un mécanisme tout différent; et la seconde, d'après laquelle il y aurait migration d'un groupe méthyle avec déshydratation consécutive. Il ne semble d'ailleurs pas possible de trancher entre ces deux hypothèses.

b) PARTIE EXPÉRIMENTALE

La β -oxypseudobutyl-éthylcétone est mélangée avec une solution de potasse à 10 % qui contient une quantité de potasse égale au dixième du poids de la cétone-alcool employée.

On chauffe le mélange dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant pendant une heure et demie; la solution est saturée d'abord par l'acide carbonique et, ensuite, par le carbonate de potasse. Les deux couches sont séparées, et la solution alcaline est épuisée à l'éther absolu. La solution étherée est ajoutée au produit de la première decantation, et le tout est séché sur du carbonate de potasse. On distille à la pression atmosphérique d'abord, et ce qui bout plus haut que 130° est ensuite distillé dans le vide. Dans le premier fractionnement nous avons séparé les produits formés en deux fractions, la première bouillant de 110° à 130°, à la pression atmosphérique et la seconde passant de 63° à 130° sous 9 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Il reste une petite quantité d'un résidu cristallin, dont nous avons fait l'analyse, mais dont la nature n'a pu être déterminée, faute d'en avoir une quantité notable.

La fraction passant à 110°-130° à la pression atmosphérique est constituée par un mélange des deux cétones très difficilement séparables. La séparation exige neuf séries de fractionnements à la pression atmosphérique, suivies de trois séries de fractionnement sous 60 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

La neuvième série de fractionnements à la pression atmos-

(1) Blaise et Courtot Bul. Soc. Chim. (3) t. 35, p. 596.

phérique, nous a donné, sur 107 gr. de β -oxypseudobutyl-éthylcétone employés, les résultats suivants :

- 1) 110°-115° — 15 gr. (éthylisopropylcétone).
 - 2) 115°-118° — 6,8 gr.
 - 3) 118°-120° — 2,7 gr.
 - 4) 120°-122° — 2,3 gr.
 - 5) 122°-125° — 19,2 gr. (méthovinyl-isopropylcétone).
 - 6) 125°-127° — 5,3 gr.
 - 7) 127°-130° — 2,3 gr.
- Résidus : 6,9 gr.

Les fractions 122°-125°, 125°-127° et 127°-130° ont été soumises à la distillation sous 60 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$; nous avons obtenu après trois séries de fractionnements :

- 1) 49°-53° — 4,2 gr.
- 2) 53°-55° — 3,2 gr.
- 3) 55°-57° — 19 gr.

Les résidus ont été distillés dans le vide, il passe un peu de cétone non saturée, on recueille peu de chose entre 75° et 101°, et ensuite une fraction bouillant assez bien à 101°-104° sous 9 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. L'analyse de ce corps nous a démontré que c'est un polymère de la méthovinyl-isopropylcétone, qui se forme dans la distillation de cette cétone à la pression atmosphérique.

Analyse de la fraction 101°-104° sous 9 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

S : 0,1377 — CO_2 : 0,3746 — H_2O , 0,1348 — Trouvé C % : 74,2 — H % 10,9
Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ — C % : 74,9 — H % 10,79

Nous avons aussi fait avec cette fraction une détermination du poids moléculaire par voie créoscopique dans l'acide acétique. Nous avons trouvé que ce corps est un dimère.

S : 0,9291 — Dissolv. : 24,98 — Abaiss. : 0,62°
Trouvé poids molécul : 234 — Calculé 224

La partie bouillant à 63°-130° sous 9 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, obtenue dans le premier fractionnement, a été soumise à 4 séries de fractionnements dans le vide. La 4^e série de fractionnements sous 9 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$

nous a donné, sur 107 gr. de cétone-alcool, les fractions suivantes :

- 1) 63°-68° — 1,6 gr.
- 2) 68°-85° — 1 gr.
- 3) 85°-86° — 6,5 gr. (Cétone-alcool primitive).
- 4) 86°-95° — 1,4 gr.
- 5) 95°-105° — 1 gr.
- 6) 105°-115° — 1 gr.
- 7) 115°-130° — 1,3 gr.
- 8) Résidus : 1,5 gr.

La fraction 63°-68° se trouve plus abondamment dans la saponification directe à chaud de la cétone acétoxylée, et nous reviendrons sur ce corps dans le chapitre traitant cette saponification.

Les résidus ayant été repris par un peu d'éther acétique absolu, nous avons obtenu un corps solide qui a été purifié par cristallisation répétée dans l'éther acétique.

Ce corps forme de petits cristaux blancs, fusibles à 87°. Nous en avons fait l'analyse, mais la quantité que nous avons obtenue ne nous a permis de faire aucune autre recherche. Il y a lieu cependant de croire qu'il ne dérive pas de la cétone-alcool primitive, mais constitue un produit de condensation de l'aldéhyde formique.

Analyse du résidu solide fondant à 87°

S : 0,1397 — CO₂ : 0,3076 — H₂O : 0,1415

Trouvé C % : 60,05 — H % : 11,35

Etude de la fraction passant à 110° - 115° sous pression atmosphérique

Cette fraction est constituée par l'éthylisopropylcétone et a été identifiée par transformation en semicarbazone.

Semicarbazone de l'éthylisopropylcétone. — 2 gr. de cétone de la fraction 110°-115° sont mélangés avec une solution aqueuse de 1g,7 de chlorhydrate de semicarbazide (1 mol. plus 10 % en excès) et de 1g,4 de carbonate de soude. Après une heure la précipitation commence, elle est finie après

24 heures ; le précipité est essoré, lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'eau à volumes égaux.

Aiguilles fusibles à 92°,5 ; soluble dans l'alcool et dans l'eau.

Analyse. — S : 0,0478 gr. — V : 11,5 à 17° — H corr. 721,4 %

Trouvé N % : 26,88

Calculé pour $C_7H_{15}N_3O$ — N % : 26,79

Le mélange de cette semicarbazone avec celle de l'éthylisopropylcétone préparée synthétiquement, fond aussi à 92°,5 ; elles sont donc identiques.

Préparation synthétique de l'éthylisopropylcétone

A 30 gr. d'acide isobutyrique on ajoute 47 gr. de chlorure de thionyle (1 mol. plus 15 % en excès) ; on chauffe doucement au bain-marie ; la réaction s'amorce immédiatement, et pour la terminer on chauffe jusqu'à ébullition. Le chlorure d'isobutyryle est distillé et condensé avec le $ZnIC^2H^5$, dans les conditions habituelles. On obtient ainsi 16g,6 d'éthylisopropylcétone, bouillant à 110°-114°, ce qui représente un rendement de 38 %.

DÉRIVÉS. — Semicarbazone. — 2 gr. de cétone sont mélangés avec une solution de 1g,7 de chlorhydrate de semicarbazide et de 1g,4 de carbonate de soude ; on laisse reposer 24 heures ; le précipité est purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et d'eau à volumes égaux.

Aiguilles fusibles à 92°,5 ; solubles dans l'alcool et dans l'eau.

Cette semicarbazone, mélangée avec celle faite avec la fraction 110°-115°, fond à 92°,5.

Analyse. — S : 0,0529 gr. — V : 12,9 à 17° — H corr : 717,2 %

N % Trouvé : 27,09

Calculé pour $C_7H_{15}N_3O$ — N % : 26,79

Oxime. — On fait une solution dans l'eau de 6g,9 (2 mol.) de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 6g,9 (1 mol.) de carbo-

nate de potasse ; cette solution est mélangée avec 5 gr. (1 mol.) d'éthylisopropylcétone ; on chauffe le mélange au bain-marie pendant 3-4 heures et on épuise à l'éther. La solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre ; on chasse l'éther et l'oxime est distillée dans le vide. Elle bout à 73°,5 sous 10 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Analyse. — S : 0,1234 — V : 13 à 8° — H corr : 732,7
Trouvé : N % 12,34 — Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{13}\text{ON}$ — N % : 12,19

Etude de l'action de la potasse aqueuse à chaud sur un mélange d'éthylisopropylcétone et d'aldéhyde formique

Cette étude avait pour but de rechercher si la formation de la méthovinyl-isopropylcétone était due à une réaction secondaire, comme nous l'avons déjà exposé.

ESSAI I

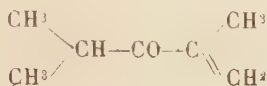
5 gr. de cétone sont mélangés avec 4 gr. d'une solution d'aldéhyde formique à 40 % ; on y ajoute une solution de 0g,5 de potasse dans 3 gr. d'eau. Le mélange est chauffé pendant une demi-heure ; il ne se produit aucune réaction et nous avons pu régénérer entièrement les 5 gr. de cétone employées.

ESSAI II

5 gr. de cétone sont mélangés avec 4 gr. d'une solution d'aldéhyde formique à 40 % et 1 gr. de potasse solide ; on chauffe ce mélange pendant une heure ; cette fois encore aucune condensation ne s'est produite, et nous avons régénéré la cétone employée. Il en résulte donc que l'aldéhyde formique et l'éthylisopropylcétone ne se condensent pas dans les conditions où la méthovinyl-isopropylcétone prend naissance.

Etude de la fraction bouillant à 55°-57° sous 60 $\frac{m}{m}$

Méthoviny-l-isopropylcétone



Cette fraction est constituée entièrement par la méthoviny-l-isopropylcétone, ainsi que le montrent l'analyse de ce corps, de ses dérivés et la comparaison avec les mêmes corps préparés synthétiquement.

Cette cétone possède une odeur forte, camphrée et légèrement piquante. Elle fixe l'acide bromhydrique à froid, en donnant une cétone saturée bromée, et donne facilement une *p*-nitrophénylhydrazone et une semicarbazone.

Analyse. — S : 0,1505 — CO₂ : 0,4133 — H₂O : 0,1490

Trouvé C % : 74,9 — H % : 11

Calculé pour C⁷H¹²O, — C % : 74,94 — H % : 10,79

DÉRIVÉS. — Semicarbazone. — 0g,5 de cétone sont mélangés avec 1g,2 de chlorhydrate de semicarbazide, 0g,4 de carbonate de potasse, 4 gr. d'eau et une quantité suffisante d'alcool pour dissoudre complètement la cétone. On laisse 24 heures en flacon fermé et on place ensuite la solution dans un cristallisoir pour laisser l'alcool s'évaporer. La semicarbazone cristallise alors. Essorée, lavée avec de l'eau et séchée, elle est purifiée par cristallisation dans le pétrole (40°-60°) bouillant.

Aiguilles aplaties; très solubles dans le benzène et l'alcool. Fond à 89°,5-90°; le mélange avec la semicarbazone synthétique fond à 90°, tandis que le mélange avec la semicarbazone de l'éthylisopropylcétone commence à fondre à 68°.

Analyse. — S : 0,0645 — V : 13,8 à 12° — H corr. : 738 %

Trouvé N % : 24,89 — Calculé pour C⁸H¹⁵N³O — N % : 24,9

Paranitrophénylhydrazone. — On mélange 0g,5 de cétone avec 0g,7 de *p*-nitrophénylhydrazine dissoute dans le

moins possible d'acide acétique ; au bout de peu de temps la précipitation commence. Le précipité est purifié par cristallisation dans l'acide acétique additionné de quelques gouttes d'eau.

Grandes aiguilles aplaties, jaunes, fusibles à 89°, comme le produit synthétique ; le mélange des deux fond au même point.

Analyse. — S : 0,1077 — V : 16,1 à 12° — H corr. : 737,3 %
N % trouvé : 17,37 % — Calculé pour $C^{13}H^{17}O^2N^2$ — N % : 17,04

β -Bromodiisopropylcétone. — Nous avons ajouté en refroidissant 40 gr. d'acide bromhydrique, fumant et saturé à 0°, à 5 gr. de méthovinyli-isopropylcétone bouillant à 55°-57° sous 60 $\frac{m}{m}$.

Le mélange s'échauffe pendant la fixation de l'acide bromhydrique ; on laisse reposer une demi-heure et on verse la solution sur de la glace pour dissoudre l'excès d'acide bromhydrique. On épuise deux fois avec de l'éther absolu ; la solution éthérée est lavée avec de l'eau, traitée par une solution saturée de bicarbonate de potasse et séchée sur du sulfate de soude anhydre. L'éther étant chassé, au bain-marie, la cétone bromée bout, après redistillation, à 65° sous 9 $\frac{m}{m}$. Elle ne donne pas de semicarbazone.

Analyse. — S : 0,3016 — $AgNO_3 \frac{N}{10}$: 15,4^{cc}

Trouvé Br % : 40,7 — Calculé pour $C^7H^{13}OBr$ — Br % : 41,4

**Traitement de la solution aqueuse de potasse
provenant de l'action de la potasse à 10 %
sur la β -oxypseudobutyl-éthylcétone**

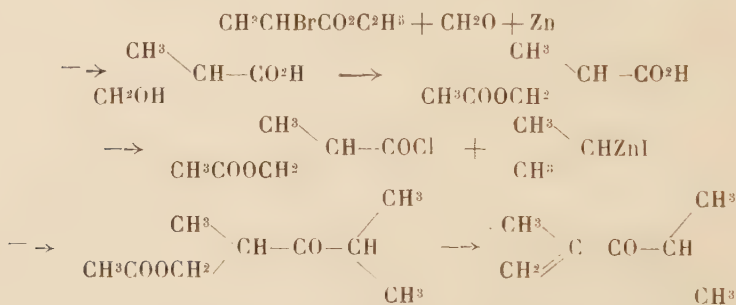
La solution aqueuse, après un épuisement préalable à l'éther, a été distillée et l'eau passée à la distillation a été saturée de carbonate de potasse. Il ne se sépare que quelques gouttes d'éther ; le résidu de la distillation a été additionné d'eau, d'un léger excès d'acide sulfurique étendu et distillé.

Lorsqu'on a recueilli environ 180 centimètres cubes, l'eau qui passe n'est presque plus acide ; le liquide distillé a été neutralisé par la soude N/2 ; il en faut 30,9^{cc}. Après neutralisation, on a évaporé à sec dans une capsule tarée ; le sel pèse 1g,40 ; il en résulte que l'acide distillé est de l'acide formique.

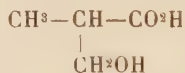
CHAPITRE III

SYNTHÈSE DE LA MÉTHOVINYL-ISOPROPYLCÉTONE

Nous avons réalisé cette synthèse en utilisant la série des réactions suivantes, basée sur la méthode de synthèse de cétones non saturées de MM. Blaise et Maire (1).



Acide α -méthylhydracrylique



Nous avons employé deux procédés. Le premier, qui consistait dans la condensation de trioxyméthylène sec, trituré dans le benzène, avec le bromopropionate d'éthyle en présence de zinc et en solution benzénique, n'a donné qu'un rendement de 24 % en éther méthylhydracrylique. Les proportions pour ce procédé étaient les suivantes : 14 gr. de trioxyméthylène, 120 gr. de benzène, 35 gr. de zinc et 75 gr. de bromopropionate d'éthyle.

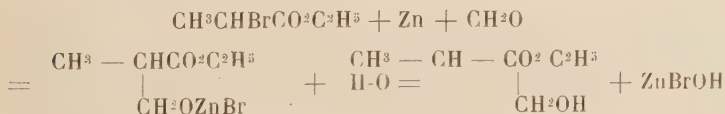
(1) Ann. de Ch. et Ph. t. XV, page 559, 3^e série.

Le second procédé nous a donné un rendement de 45 % en éther méthylhydracrylique. Il exige la préparation préalable d'une pâte de trioxyméthylène qu'on obtient de la manière suivante :

Le trioxyméthylène (75 gr.) est chauffé de manière à le dépolymériser, et l'aldéhyde formique qui se dégage est absorbé dans l'éther acétique absolu (200 gr.) soigneusement refroidi. Dans la solution abandonnée à elle-même l'aldéhyde formique se repolymérise de nouveau, mais à un état moins condensé, et l'on obtient une pâte qu'on utilise directement pour la condensation avec l'éther bromé.

55 gr. de cette pâte, qui contiennent 15 gr. de trioxyméthylène, sont mélangés avec 35 gr. de zinc, 55 gr. d'éther absolu et 75 gr. de bromopropionate d'éthyle qui est ajouté par petites portions. On chauffe le mélange, au début, à l'aide d'une lampe à alcool pour amorcer la réaction. Celle-ci étant amorcée, la réaction se poursuit très énergiquement et il est nécessaire de refroidir souvent avec de l'eau pour éviter l'engorgement du réfrigérant. La réaction terminée, on chauffe encore une demi-heure au bain-marie et on décante pour séparer le liquide du zinc non dissous. On décompose alors en versant sur de la glace pilée additionnée de chlorure de sodium, on ajoute de l'acide sulfurique à 20 % pour dissoudre l'hydroxyde de zinc ; on essore et on lave le résidu avec de l'éther. La solution étherée est lavée trois fois avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potasse, et enfin avec de l'eau. On sèche sur du sulfate de soude anhydre, l'éther et l'acétate d'éthyle sont chassés au bain-marie dans un léger vide et le résidu est distillé.

L'éther éthylique de l'acide α -méthylhydracrylique bout à 79° sous 7 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.



Pour obtenir l'acide méthylhydracrylique nous avons saponifié l'éther par la soude aqueuse.

10. gr. d'éther sont ajoutés peu à peu, et sans laisser la température s'élever, à une solution de 12 gr. de soude à 50 % (1 mol. plus 30 % en excès); le mélange est abandonné pendant deux heures environ. On chasse alors l'alcool dans le vide en chauffant modérément sur le bain-marie et, en refroidissant dans de la glace, on ajoute 18 gr. d'acide sulfurique à 33 %. La solution est saturée de sulfate d'ammoniaque solide et épuisée six fois à l'éther. La solution étherée est lavée avec 5 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et séchée sur du sulfate de soude anhydre. L'éther est alors chassé au bain-marie et l'acide est chauffé dans le vide pendant une heure environ pour chasser l'eau que cet acide retient très énergiquement. Le rendement en acide méthylhydracrylique à partir de son éther est de 85 % environ.

Pour l'analyse l'acide a été séché sur de l'acide sulfurique et filtré au coton. Liquide incolore et visqueux, miscible à l'eau, aussi est-il nécessaire de saturer ses solutions aqueuses de sulfate d'ammoniaque pour pouvoir l'en extraire au moyen de l'éther.

Analyse. — S : 0,2181 — CO₂ : 0,3693 — H₂O : 0,1529

Trouvé C % : 46,18 — H % : 7,84

Calculé pour C⁶H⁸O³ — C % : 46,13 — H % : 7,75

DÉRIVÉS. — Méthylhydracrylate d'éthyle. — Nous l'avons obtenu en redistillant l'éther provenant de la condensation du bromopropionate d'éthyle avec le trioxyméthylène en présence du zinc.

Il bout à 76° sous 7 $\frac{m}{m}$.

Analyse. — S : 0,2008 — CO₂ : 0,4010 — H₂O : 0,1677

Trouvé C % : 54,46 — H % : 9,34

Calculé pour C⁶H¹²O³ — C % : 54,50 — H % : 9,15

Méthylhydracrylate de sodium.— 10 gr. d'acide méthylhydracrylique sont dissous dans 10 gr. d'eau et on y ajoute jusqu'à neutralisation, et sans laisser chauffer, une solution de

5 gr. de soude dans 20 gr. d'eau. La solution est placée sur l'acide sulfurique dans le vide et, au bout de 48 heures, la cristallisation commence. Le sel a été purifié par recristallisation dans l'alcool à 95°, et abandonné ensuite assez longtemps à l'air.

Analyse. — S : 0,3854 — Na²SO⁴ : 0,2168

Trouvé Na % : 18,24 — Calculé pour C⁴H⁷O³Na — Na % : 18,25

Phénylhydrazide. — 3 gr. d'acide ont été mélangés avec 3g,5 de phénylhydrazine et chauffés au bain d'huile à 120° pendant deux heures. En laissant reposer pendant 24 heures, la phénylhydrazide formée cristallise. On ajoute alors de l'éther absolu pour dissoudre l'excès de phénylhydrazine, on essore, on lave avec un peu d'éther absolu, et on purifie par recristallisation dans l'acétate d'éthyle.

Paillettes brillantes et blanches fusibles à 143°; facilement soluble dans l'alcool, insoluble dans le benzène.

Analyse. — S : 0,0937 — V : 12,1 à 15° — H corr : 726 %

N % trouvé : 14,62 — Calculé pour C¹⁰H¹⁴O³N² — N % 14,46

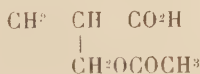
Phényluréthane. — 5 gr. d'acide sont mélangés avec 6g,3 d'isocyanate de phényle et un peu d'éther absolu; la réaction commence aussitôt et, en peu de temps, le mélange se prend en une masse solide. On traite par le bicarbonate de potasse et on filtre pour séparer la diphenylurée. Dans la solution on précipite la phényluréthane par l'acide chlorhydrique. Il se forme un volumineux précipité blanc qu'on purifie par recristallisation dans le benzène.

Aiguilles fusibles à 122°.

Analyse. — S : 0,2205 — V : 12,5 à 16° — H corr : 718 %

N % trouvé : 6,33 — Calculé pour C¹¹H¹³O³N — N % : 6,29

Acide β-acétoxyisobutyrique



43 gr. d'acide méthylhydracrylique sont dissous dans 30 gr. d'éther absolu; on y ajoute 65 gr. de chlorure d'acétyle

(2 mol.) en deux fois et on chauffe au bain-marie vers 40° à 50°; la réaction terminée, on chasse l'éther, l'acide chlorhydrique et l'excès de chlorure au bain-marie dans le vide et le résidu est distillé. Sous 8 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ l'acide bout à 132°. Rendement théorique.

Analyse. — S : 0,1777 — CO₂ : 0,3185 — H₂O : 0,1143

Trouvé C % : 48,88 — H % : 7,19

Calculé pour C⁶H¹⁰O⁴ — C % : 49,29 — H % : 6,90

DÉRIVÉS. — **β-acétoxyisobutyrate d'éthyle.** — 8 gr. de méthylhydracrylate d'éthyle sont mélangés avec 9g,3 (1 m. 1/2) d'anhydride acétique et chauffés au bain-marie pendant trois heures; distillé dans le vide, l'éther bout à 84°-85° sous 9 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

Analyse. — S : 0,1968 — CO₂ : 0,4003 — H₂O : 0,1484

Trouvé C % : 55,47 — H % : 8,43

Calculé pour C⁸H¹⁶O⁴ — C % : 55,14 — H % : 8,10

Chlorure d'acide. — 30 gr. d'acide β-acétoxyisobutyrique sont additionnés de 30 gr. de chlorure de thionyle (1 mol. plus 25 % en excès) et chauffés au bain-marie vers 50°; distillé dans le vide, le chlorure bout à 75° sous 7 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$; le rendement est de 70 %.

Analyse. — S : 0,2085 — AgNO₃ $\frac{\text{N}}{10}$: 12,7^c

Cl % trouvé : 21,6 — Calculé pour C⁶H¹⁰O³ Cl—Cl % : 21,56

Anilide. — On dissout 3 gr. de chlorure d'acide dans 9 gr. d'éther absolu et on verse en refroidissant le mélange dans une solution de 3g,75 d'aniline, dans 9 gr. d'éther, on laisse reposer quelque temps, puis le chlorhydrate d'aniline est dissous dans l'eau.

La solution étherée est lavée avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique dilué, puis avec une solution saturée de bicarbonate de potasse, enfin avec un peu d'eau et séchée sur du sulfate de soude anhydre. Après avoir chassé l'éther, l'anilide cristallise. On purifie par une triple cristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole. Fines aiguilles fusibles

à 100°; très soluble dans l'alcool et dans le benzène à chaud.

Analyse. — S : 0,1739 — V : 9,8 à 12° — H corr : 730,1 %
N % trouvé : 6,48 — Calculé pour C¹²H¹⁵O³N — N % : 6,35

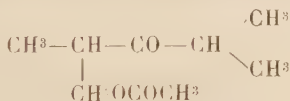
α-Naphtylamide. — 6 gr. de chlorure d'acide sont mélangés avec 11g,5 d'α-naphtylamine (2 mol. plus 10 % en excès) dissoute dans de l'éther absolu; même traitement que pour l'anilide. On purifie par deux cristallisations dans l'éther acétique; petits cristaux fusibles à 104°; très soluble dans l'éther acétique, insoluble dans l'éther de pétrole.

Analyse. — S : 0,2579 — V : 12,8 à 17° — H corr : 726,2 %
Trouvé N % : 5,58 — Calculé pour C¹⁶H¹⁷O³N — N % : 5,18

p-Toluide. — On dissout 6 gr. de chlorure d'acide dans 18 gr. d'éther absolu et on mélange, en refroidissant, avec une solution de 8g,6 de p-toluidine dans 18 gr. d'éther; même traitement que pour l'anilide. La purification s'effectue par cristallisation dans l'acétate d'éthyle; aiguilles fusibles à 99°; solubles dans l'alcool et le benzène, insolubles dans l'éther de pétrole.

Analyse. — S : 0,2221 — V : 11,8 à 8° — H corr : 726,3 %
Trouvé N % : 6,17 — Calculé pour C¹³H¹⁷O³N — N % : 5,97

β-Acétoxydiisopropylcétone



Nous l'avons préparée en condensant le chlorure d'acide β-acétoxyisobutyrique avec l'iodure de zinc-isopropyle. Le dérivé organo-métallique a été lui-même préparé en remplaçant le toluène par du pétrole et les proportions étaient de 1 3/4 molécule de dérivé organo-métallique pour une molécule de chlorure d'acide.

Pour 25 gr. de chlorure d'acide nous avons donc employé : C³H⁷I 49 gr.; couple 40 gr.; acétate d'éthyle 8g,5; pétrole 18 gr. (85°-90°); après la réaction nous avons ajouté encore 18 gr. de benzène, puis décanté et refroidi à 0°. On a alors

ajouté goutte à goutte les 25 gr. de chlorure d'acide additionné d'un égal volume de benzène, puis traité suivant le procédé habituel. La rectification nous a donné les fractions suivantes sous 8 $\frac{m}{m}$:

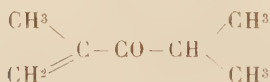
89° — 9." — 11 gr.
 92° — 100° — 2 »
 100° — 156° — presque rien.
 150° — 175° — 4 à 5 gr.,

cette dernière fraction bout en se décomposant partiellement et se colore fortement.

La fraction 89°-92°, rectifiée, donne la cétone acétoxylée pure qui bout à 87° sous 8 $\frac{m}{m}$. Le rendement est de 50 %, il serait sans doute meilleur en employant deux molécules de dérivé organo-métallique au lieu de 1 mol. 3/4.

Analyse. — S : 0,1751 — CO₂ : 0,4011 — H₂O : 0,1494
 Trouvé C % : 62,47 — H % : 9,54
 Calculé pour C⁸H¹⁶O³ — C % 62,75 — H % : 9,37

Méthovinyl-isopropylcétone



8g,60 de cétone acétoxylée ont été ajoutés à une solution de 3g,36 de potasse dans 12 gr. d'eau, puis le mélange a été chauffé au bain-marie pendant une heure en agitant fréquemment. Nous avons alors épuisé à l'éther, lavé la solution éthérée à l'eau, à l'acide sulfurique à 20 % et à l'eau, puis nous l'avons séchée sur du sulfate de soude anhydre. L'éther ayant été chassé, nous avons fractionné le résidu dans le vide. Nous avons obtenu directement la cétone non saturée ; comme celle qu'on obtient dans l'action de la potasse sur la β -oxy-pseudobutyl-éthylcétone, elle bout à 55° sous 60 $\frac{m}{m}$. Il reste un résidu passant à 80° sous 10 $\frac{m}{m}$ et qui est constitué par la cétone-alcool résultant de la saponification normale de son éther acétique. La cétone non saturée possède une odeur camphrée et légèrement piquante et donne une *p*-nitrophénylhydrazone et une semicarbazone identiques à celles que fournit

la méthovinyli-isopropylcétone résultant de l'action de la potasse sur l'oxypseudobutyl-éthylcétone.

Analyse. — S : 0,1461 — CO₂ : 0,3994 — H² O : 0,1440

Trouvé C % : 74,86 — H % : 11,0

Calculé pour C⁷H¹²O — C % : 74,94 — H % 10,79

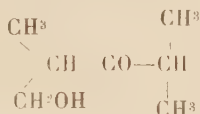
DÉRIVÉS. — Semicarbazone. — Elle a été préparée dans les mêmes conditions que pour la cétone analytique. Elle fond à 90°,5, et le mélange qu'elle donne avec le dérivé analytique fond au même point.

Analyse. — S : 0,0977 — V : 21,3 à 11° — H cor : 732,3 %

Trouvé N % : 25,2 — Calculé pour C⁸H¹⁵N³O — N % : 24,9

p-Nitrophénylhydrazone. — Même préparation que dans le cas de la cétone analytique. Elle fond à 85° et le mélange des deux dérivés fond au même point.

β-Oxy-diisopropylcétone



Comme nous venons de l'indiquer on obtient cette cétone-alcool dans la saponification de la β-acétoxydiisopropylcétone par la potasse aqueuse. Elle bout à 80° sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse. — S : 0,1867 — CO₂ : 0,4395 — H²O : 0,1761

Trouvé C % : 64,2 — H % : 10,57 — Calculé pour C⁷H¹⁴O² —

C % : 64,56 — H % : 10,84

CHAPITRE IV

SAPONIFICATION A CHAUD DE LA β -ACÉTOXYPSEUDOBUTYL-ÉTHYLCÉTONE

Dans l'action à chaud de la potasse aqueuse sur l'oxypseudobutyl-éthylcétone, nous avons trouvé une petite fraction qui bouillait à 63°-68° sous 9 $\frac{m}{m}$; c'est pour obtenir une plus grande quantité de cette fraction que nous avons étudié la saponification directe à chaud, de la cétone acétoxylée. Nous avons essayé diverses méthodes de saponification; celle qui donne le plus de produit 62°-63° est la suivante :

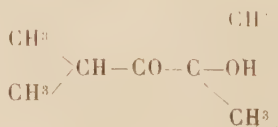
Cétone acétoxylée : 15 gr.

Potasse à 50 % : 30 gr.

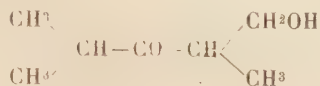
Alcool méthylique : 5 gr.

On mélange et on chauffe au bain-marie pendant trois quarts d'heure; on obtient ainsi environ 1 gr. de produit bouillant à 62°-63° sous 15 $\frac{m}{m}$. Outre ce produit on obtient : une certaine proportion de méthovinyl-isopropylcétone et une quantité considérable du produit de polymérisation de cette dernière.

L'analyse de la fraction 62°-63° nous a montré que ce produit est un isomère de la β -oxypseudobutyl-éthylcétone; en outre, par transformation en *p*-nitrophénylhydrazone nous avons pu caractériser la fonction cétonique que possède ce corps; enfin, par déshydratation au moyen de l'acide sulfurique à 50 %, nous avons obtenu la méthovinyl-isopropylcétone; en raison de ces faits nous avons supposé que ce corps devait avoir la constitution suivante :



et qu'il se formait par hydratation de la méthovinyli-isopropyl-cétone. On pourrait aussi lui attribuer une autre constitution :



Mais on voit que, dans ce cas, la fonction alcool serait primaire et, dès lors, le point d'ébullition serait plus élevé que celui qu'on observe. En outre, l'action de l'isocyanate de phényle détermine simplement une déshydratation, ce qui semble plus compatible avec l'existence d'une fonction alcool tertiaire.

Nous avons d'abord cherché à mettre en évidence la nature tertiaire de la fonction alcool en utilisant la méthode de M. Kling (1). D'après cet auteur, les alcools tertiaires sont en grande partie déshydratés à la température d'ébullition du naphthalène et, en déterminant la densité de vapeur à cette température, on trouve des nombres beaucoup trop faibles. La détermination que nous avons effectuée nous a donné les résultats suivants :

S : 0,048 — V : 9,2 à 14° — H corr : 731,8 %

Trouvé M : 127,8 — Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2$ — M : 130

Comme on le voit, le poids moléculaire trouvé est tout à fait normal, ce qui tendrait à faire considérer la fonction alcool comme primaire. Mais, même dans ce dernier cas, on peut remarquer que la fonction alcool a une raison d'être peu stable : c'est qu'elle est β -cétonique et il y avait lieu de rechercher s'il ne se produirait pas de déshydratation à la température d'ébullition du naphthalène. Nous avons fait cette recherche sur la cétone-alcool suivante :



obtenue en saponifiant à froid l'éther acétique correspondant préparé antérieurement par MM. Blaise et Maire (2). La

(1) Bull. Soc. Chim. (3) t. 31 p. 785.

(2) Ann. de Ch. et Ph. 8^e série, t. XV, p. 569.

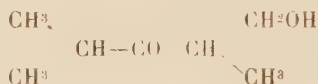
cétone-alcool bout à 102°,5 sous 13 $\frac{m}{m}$ et donne les résultats analytiques suivants :

Analyse. — S : 0,1697 — CO₂ : 0,4004 — H₂O : 0,1700
 Trouvé C % : 64,35 — H % : 11,2 — Calculé pour C₇H₁₄O₂ —
 C % : 64,56 — H % : 10,84

Voici d'autre part les résultats observés dans la détermination du poids moléculaire par la méthode des densités de vapeur, à 218°, point d'ébullition du naphthalène :

S : 0,0332 — V : 10,4 à 13° — H corr : 722,7 $\frac{m}{m}$
 Trouvé M : 126,6 — Calculé pour C₇H₁₄O₂ — M : 130

Ici encore le résultat est normal, et par suite on serait tenté de croire que dans la cétone bouillant à 62°-63° sous 15 $\frac{m}{m}$ la fonction alcoolique est primaire et que cette cétone-alcool possède la constitution suivante :



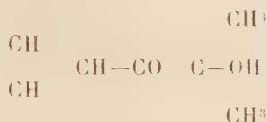
Or il n'en est rien, car cette cétone-alcool primaire nous l'avons obtenue au cours de la synthèse de la méthovinyli-iso-propylcétone et elle bout à 80° sous 10 $\frac{m}{m}$ soit, comme on pouvait le prévoir, 25° plus haut environ. Il est donc certain que, dans la cétone-alcool qui bout à 62°-63° sous 15 $\frac{m}{m}$, la fonction-alcool est tertiaire. Reste à expliquer pourquoi elle donne une densité de vapeur normale à 218°. Pour élucider ce dernier point, nous avons fait la même détermination sur le triméthylcarbinol qui nous a donné les résultats suivants :

Subst : 0,0274 — V : 9,4 à 14°
 • H corr : 721,8 $\frac{m}{m}$ — Trouvé : M = 72,4
 Calculé : M = 74

Ce résultat est absolument en contradiction avec celui qu'a obtenu M. Kling, et il est naturel que la cétone-alcool tertiaire ne se déshydrate pas non plus dans ces mêmes conditions. Il est bon de rappeler d'ailleurs que la déshydratation des

alcools tertiaires est le moins facile lorsque l'atome d'hydrogène nécessaire à la formation de la molécule d'eau est pris sur un groupement CH^3 .

α -Oxydiisopropylcétone



Liquide incolore à l'odeur très fortement camphrée bouillant à 62° - 63° sous $15 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et donnant une *p*-nitrophénylhydrazone.

Analyse. — S : 0,2016 — CO^2 : 0,4792 — H^2O : 0,1998

Trouvé C % : 64,83 — H % : 11,09 — Calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{O}^2$

C % : 64,56 — H % : 10,84

DÉRIVÉS. — *p*-Nitrophénylhydrazone. — Une solution de 1g,25 de *p*-nitrophénylhydrazine dans 6 gr. d'acide acétique est mélangée avec 1 gr. d' α -oxydiisopropylcétone. Au bout de 5 à 6 heures la précipitation commence ; on laisse reposer 24 heures ; on ajoute quelques gouttes d'eau, on refroidit à 0° et on essore. On fait recristalliser dans l'acide acétique additionné de quelques gouttes d'eau.

Aiguilles jaunes fusibles à $127^\circ,5$.

Analyse. — S : 0,0880 — V : 12,3 à 18° — H corr : 725,3 %

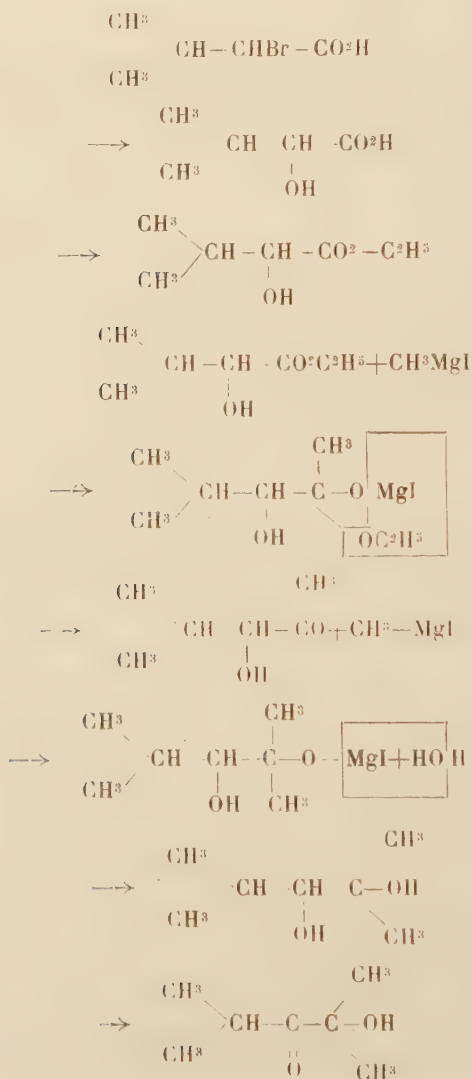
N % trouvé : 15,65 % — Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{19}\text{O}^2\text{N}^3$ — N % : 15,88

Déshydratation de l' α -oxydiisopropylcétone

On mélange 2 gr. de cétone-alcool avec 18 gr. d'acide sulfurique à 50 %. La cétone se dissout complètement à froid ; on chauffe au bain-marie pendant 10 minutes et il se sépare alors une couche qui surnage. On verse sur de la glace, on épuise à l'éther, lave au bicarbonate de potasse, sèche et distille. On obtient ainsi une cétone qui réduit instantanément le permanganate de potasse et qui bout à 58° sous $62 \frac{\text{mm}}{\text{m}}$; cette cétone donne une *p*-nitrophénylhydrazone fondant à 88° et qui est identique à celle de la méthovinyl-isopropylcétone.

Essai de préparation synthétique de l' α -oxydiisopropylcétone

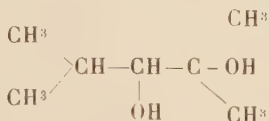
Nous avons essayé de préparer cette cétone-alcool synthétiquement, du reste sans succès, en passant par les réactions suivantes :



Nous avons pu obtenir le glycol, mais son oxydation ne nous a donné qu'un mélange de corps non cétoniques et qui, par conséquent, ne renfermait pas la cétone-alcool cherchée.

Nous avons donc préparé d'abord l'acide bromoisovalérique puis, par action du carbonate de potasse, nous l'avons transformé en acide-alcool : l'acide α -oxyisovalérique. Celui-ci, purifié par cristallisation, a été transformé à son tour en éther éthylique, et c'est cet éther qui nous a servi comme matière première pour préparer le diméthyl 2-4 pentanediol 2-3.

Diméthyl 2.4. pentanediol 2.3.



Dans un ballon d'un litre nous avons placé 27 gr. de Mg et 228 gr. d'éther absolu ; par un réfrigérant adapté au ballon, nous avons ajouté peu à peu, en refroidissant, 151 gr. d'iodure de méthyle. La réaction étant terminée, nous avons ajouté à l'aide d'une ampoule à robinet, mais assez rapidement, 40 gr. d' α -oxyisovalérate d'éthyle dissous dans 60 gr. d'éther absolu. On a laissé reposer 3-4 heures, puis décomposé par l'eau ajoutée goutte à goutte et en refroidissant à 0°. On verse alors le produit sur de la glace pilée puis, pour dissoudre la magnésie formée, on ajoute la quantité nécessaire d'acide sulfurique à 25 %, en ayant soin de refroidir dans un mélange réfrigérant. On essore pour séparer le sulfate de Mg, on épuise à l'éther, et la solution éthérée est lavée deux fois avec une solution de carbonate de potasse à 25 %, additionnée d'un peu d'hyposulfite de soude et séchée enfin sur le carbonate de potasse. L'éther chassé, le glycol cristallise ; il a été purifié par recristallisation dans son volume d'éther absolu. Il reste un résidu qui ne cristallise pas, mais quand, par distillation, on élimine les parties huileuses qui passent jusqu'à 90° sous 23 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, le résidu qui n'est constitué alors que par le glycol cristallise.

Aiguilles blanches et brillantes fusibles à 59°.

Ce glycol donne un mono-éther et une phényluréthane.

Analyse. — S : 0,1602 — CO₂ : 0,3715 — H₂O : 0,1763

Trouvé C % : 63,25 — H % : 12,37

Calculé pour C⁷H¹⁶O³ — C % : 63,58 — H % : 12,20

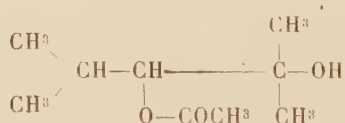
DÉRIVÉS. — Éther. — Par éthérification du glycol on n'obtient que son éther monoacétique. 3 gr. de glycol, 7g,3 de pyridine (3 mol. 1/2) et 10 gr. d'éther absolu sont mélangés ensemble; on y ajoute goutte à goutte et en refroidissant 5g,4 de chlorure d'acétyle; on laisse reposer 12 heures; on dissout le chlorhydrate de pyridine dans l'eau et on ajoute de l'éther. La solution éthérée est lavée trois fois avec de l'acide sulfurique à 20 % puis avec du bicarbonate de potasse en solution aqueuse, enfin avec de l'eau et séchée sur de sulfate de soude anhydre. L'éther chassé, le résidu distille à 88°-89° sous 11 $\frac{m}{m}$.

Analyse. — S : 0,1654 — CO₂ : 0,3759 — H₂O : 0,1594

Trouvé C % : 61,98 — H % : 10,78

Calculé pour C⁸H¹⁸O³ — C % : 62,02 — H % : 10,42

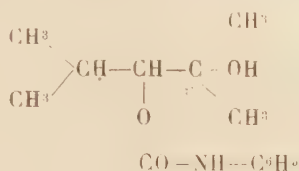
Nous avons vérifié par un dosage d'acétyle qu'il s'agit bien du monoéther. Cet éther doit répondre selon toute vraisemblance à la formule de constitution suivante :



Monophényluréthane. — 3 gr. de glycol dissous dans l'éther absolu sont mélangés avec 6 gr. d'isocyanate de phényle et on laisse reposer quelques jours. Tout s'est alors pris en masse, on reprend par l'alcool et, après filtration, on laisse cristalliser, puis on purifie par recristallisation dans le benzène. Cristaux fusibles à 127°.

Il est infiniment probable que la phényluréthane s'est

formée aux dépens de la fonction alcool secondaire et par suite ce corps doit répondre à la constitution suivante :



Analyse. — S : 0,1742 — V : 9,05 à 17° — H corr : 73,7 %
 Trouvé N % : 5,93 — Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{21}\text{O}_3\text{N}$ — N % : 5,6

Essai d'oxydation du Glycol

20 gr. de glycol ont été dissous dans un mélange de 20 gr. d'acide acétique et 40 gr. d'eau. A la solution on a ajouté en refroidissant à 0° et dans l'espace de 4 heures environ, une solution de 13 gr. de CrO_3 dans 20 gr. d'acide acétique additionné de quelques centimètres cubes d'eau. On a laissé reposer 12 heures, et, la solution étant devenue violette, on a ajouté 48 gr. de carbonate de potasse dissous dans 96 gr. d'eau pour neutraliser l'acide acétique. On a alors entraîné par la vapeur d'eau les produits formés dans l'oxydation ; dans cette solution aqueuse on a ajouté du sulfate d'ammoniaque pour diminuer la solubilité des corps organiques. Après dessiccation sur le sulfate de soude anhydre, l'éther a été distillé et le résidu fractionné dans le vide. A 72° sous 26 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$, on a recueilli une fraction qui, rectifiée, bouillait à 65° sous 21 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Nous avons essayé de préparer avec ce produit une *p*-nitrophénylhydrazone, mais nous n'en avons pas obtenu et, par suite, on peut considérer qu'il ne renferme pas de composé cétonique. D'autre part, contrairement à l' α -oxydiisopropylcétone, il donne une phényluréthane, mais le pour cent d'azote de ce dérivé ne correspond nullement à celui qu'exigerait le dérivé correspondant de la cétone-alcool.

D'autre part, comme les dosages d'azote dans la phényluréthane et de carbone et d'hydrogène dans le produit primitif ne conduisent à aucune formule, il en résulte que l'oxy-

dation nous a fourni un mélange de corps parmi lesquels ne figure pas la cétone-alcool que nous avions voulu obtenir.

1^{re} Analyse. — S : 0,1777 — CO₂ : 0,4251 — H₂O : 0,1790
Trouvé C % : 65,24 — H % : 11,27

2^e Analyse. — S : 0,1592 — CO₂ : 0,3763 — H₂O : 0,1603
Trouvé C % : 64,5 — H % : 11,26

Dosage d'azote dans la phényluréthane

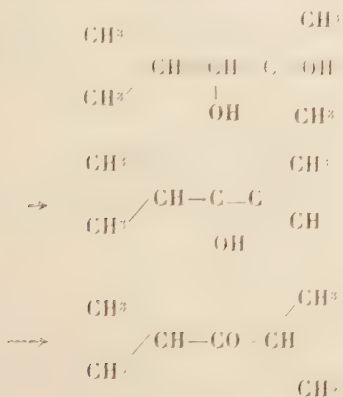
S : 0,2408 — V : 13,8 à 13° — H corr : 734,4 %
N % trouvé : 6,6

Déshydratation du Glycol

Nous avons effectué la déshydratation du glycol pour rechercher si l'on obtiendrait un alcool non saturé ou un oxyde, ou bien si la déshydratation, s'effectuant normalement, conduirait à une cétone. En fait, c'est la cétone qui se forme.

40 gr. de glycol mélangés avec 40 gr. d'acide sulfurique à 20 % sont chauffés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant; au commencement on chauffe modérément, la solution commence à louchir et deux couches se forment; on élève la température jusqu'à ébullition et on continue à chauffer jusqu'à ce que les deux couches soient devenues limpides. On épuise à l'éther, on lave la solution éthérée au bicarbonate de potasse et à l'eau et on sèche sur du carbonate de potasse. On chasse enfin l'éther et on distille le résidu à la pression atmosphérique. Après fractionnement, nous avons isolé un corps bouillant à 125°-126° et du glycol non transformé. La fraction 125°-126° est constituée par la diisopropylcétone, ce que démontre sa transformation en semicarbazone; celle-ci fondait à 153°, comme la semicarbazone dérivée de la cétone synthétique et son mélange avec cette dernière fondait au même point.

La réaction s'est donc passée de la façon suivante :



CHAPITRE V

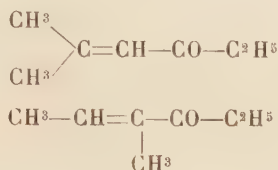
DÉSHYDRATATION DE LA β -OXYPSEUDOBUTYL-ÉTHYLCÉTONE

Dans l'étude de l'action de la potasse aqueuse sur la β -oxypseudobutyl-éthylcétone nous avons émis l'hypothèse que la transposition du groupement fonctionnel alcoolique ou du groupement méthyle est suivie par la déshydratation et que celle-ci est par conséquent consécutive à la migration, au lieu d'en être la cause déterminante. C'est pour élucider ce point que nous avons étudié l'action d'un agent de déshydratation sur la cétone-alcool. En effet, si, dans l'action des alcalis, la migration était précédée par une déshydratation, l'action directe d'un agent de déshydratation devrait conduire au même résultat, c'est-à-dire à la formation de la méthovinyl-isopropylcétone. Or l'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi. On obtient en effet une cétone non saturée, qui ne possède par les propriétés de la méthovinyl-isopropylcétone ; cette cétone bout à $54^{\circ},5$ sous $18 \frac{m}{m}$, elle donne une semi-carbazone qui fond à $161^{\circ}/162^{\circ}$ et une *p*-nitrophénylhydrazone qui fond à 134° par projection.

Ces faits viennent donc confirmer notre première hypothèse, à savoir : que la méthovinyl-isopropylcétone s'est formée par migration du groupement fonctionnel alcoolique ou du groupement méthyle suivie d'une déshydratation.

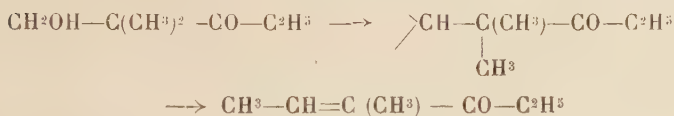
Nous avons dû, d'autre part, déterminer la constitution de la cétone non saturée obtenue par déshydratation. Or, cette cétone non saturée contenant autant d'atomes de carbone que la cétone-alcool primitive, elle ne pouvait se former elle-même que par une transposition moléculaire. En examinant

les diverses hypothèses possibles, nous avons été conduit à penser que la cétone non saturée ne pouvait répondre qu'à l'une des constitutions suivantes :



Comme la première de ces cétones a été obtenue par MM. Blaise et Maire, et que ses propriétés ainsi que celles de ses dérivés la différencient nettement de la cétone de déshydratation, celle-ci devait donc constituer le tiglyl-éthane. Nous l'avons en effet démontré en préparant celui-ci synthétiquement et en le comparant avec la cétone de déshydratation.

La transposition qui se produit dans la déshydratation est donc la suivante :



Elle est par suite parallèle à celle de l'éther oxypivalique qui donne l'éther tiglique et qui a été étudiée par MM. Blaise et Courtot.

Déshydratation par l'anhydride phosphorique

Dans un ballon, on pèse 9 gr. d'anhydride phosphorique et 17 gr. de benzène ; à ce mélange on ajoute une solution de 17 gr. de cétone-alcool dans 17 gr. de benzène en agitant fortement pour empêcher l'anhydride de se prendre en masse ; on chauffe alors au bain d'huile. Il distille d'abord du benzène, qui passe jusqu'à 160°. Arrivé à cette température, on change le récipient et on élève la température à 220°. La déshydratation s'effectue et le liquide passe brusquement et d'un seul coup ; on le traite par une solution de bicarbonate de potasse jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus attaqué, puis on

ajoute de l'éther, on lave à l'eau et on sèche sur de sulfate de soude. Quand l'éther a été chassé, le résidu est distillé dans le vide. Nous avons ainsi obtenu les fractions suivantes :

- 1) 40°—65° sous 14 %
- 2) 90°—120° — —
- 3) 120°—155° — —
- 5) Un résidu visqueux.

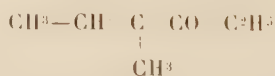
Des fractions 90°-120° et 120°-155°, malgré un fractionnement répété, nous n'avons pu isoler un corps défini.

La fraction 40°-65° a été rectifiée deux fois et nous a donné deux nouvelles fractions :

- 1) 45°—51° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$
- 2) 51°—52° — —

sans aucun résidu ; la fraction 51°-52° était la plus abondante ; cependant cette fraction, bien qu'elle donne directement une semicarbazone et une p -nitrophénylhydrazone identiques aux dérivés obtenus avec la cétone synthétique, et décrites plus loin, fournit des chiffres analytiques trop forts en carbone et hydrogène. Pour arriver à une purification complète nous avons réuni les deux fractions et nous les avons traitées par la semicarbazide ; la semicarbazone formée était pure après une seule cristallisation dans l'alcool. Pour régénérer la cétone la semicarbazone a été additionnée de dix fois son poids d'acide sulfurique à 20 %. En chauffant doucement l'hydratation se produit très rapidement et elle est complète dès que le liquide est entré en ébullition ; on distille alors, on sépare la cétone entraînée par la vapeur d'eau, on la dissout dans le double de son volume d'éther et on sèche la solution éthérée sur le carbonate de potasse. La cétone ainsi obtenue est identique au

Tiglyl-éthane



et bout à 54°,5 sous 18 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$

Analyse. — S : 0,1439 — CO₂ : 0,3946 — H₂O : 0,1400

Trouvé C % : 74,79 — H % : 10,88

Calculé pour C⁷H¹²O — C % : 74,94 — H % : 10,79

DÉRIVÉS. — Semicarbazone. — Le tiglyl-éthane a été agité avec la quantité théorique (plus 10 %) de chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de soude à 33 % en léger excès. La précipitation commence à se faire rapidement ; elle exige 24 heures pour être complète. Le précipité a été essoré, lavé à l'eau et purifié par cristallisation dans l'alcool à 95°.

Aiguilles fusibles à 161°-162° par projection.

Analyse. — S : 0,0737 — V : 16,9 à 21,5° — H corr. : 726 %

Trouvé N % : 25,39

Calculé pour C⁸H¹³N³O — N % : 24,9

***p*-Nitrophénylhydrazone.** — La cétone est mélangée avec une solution de *p*-nitrophénylhydrazine (1 mol. plus 10 %) dans de l'acide acétique ; la précipitation est complète après 24 heures ; le précipité, essoré et lavé avec quelques gouttes d'acide acétique, est purifié par cristallisation dans l'acide acétique glacial.

La *p*-nitrophénylhydrazone cristallise en aiguilles jaune-rouge qui fondent à 134° par projection ; elle est soluble dans l'alcool à chaud.

Analyse. — S : 0,0810 — V : 12,6 à 20° — H corr. : 724 %

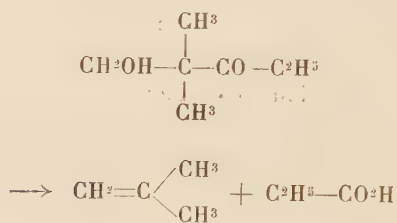
Trouvé N % : 17,26

Calculé pour C¹³H¹⁷N³O₂ — N % : 17,04

La solution de bicarbonate de potasse

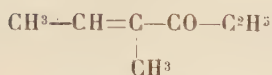
obtenue dans le traitement du produit brut de la déshydratation, nous a donné, après acidification, un acide qui bouillait vers 140° ; il était probable que ce corps était de l'acide propionique, formé au dépens du radical COC²H⁵. En effet, en transformant cet acide en son anilide nous avons pu le caractériser facilement.

Son anilide fondait à 105°, ce qui est le point indiqué pour ce dérivé. Le dédoublement qui donne naissance à l'acide propionique peut être interprété de la manière suivante :

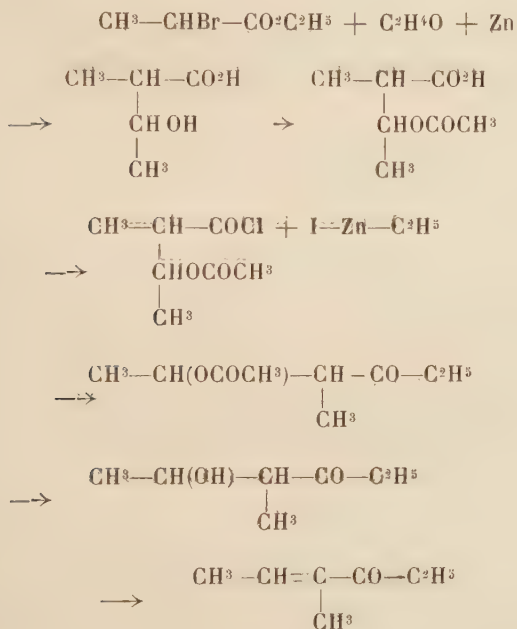


CHAPITRE VI

SYNTHÈSE DU TIGLYL-ÉTHANE



Nous sommes parvenus à réaliser cette synthèse en suivant la méthode déjà indiquée pour la méthovinyI-isopropyl-cétone. Elle repose sur les réactions suivantes :



On arrive d'ailleurs au même résultat avec un rendement satisfaisant en condensant le chlorure de tiglyle avec l'iodure de zinc-éthyle.

Condensation du bromopropionate d'éthyle avec l'aldéhyde en présence du zinc (1)

On place dans un ballon muni d'un puissant réfrigérant 45 gr. de zinc et 45 gr. de benzène ; au moyen d'une ampoule à robinet on ajoute par petites portions un mélange de 90 gr. de bromopropionate d'éthyle distillé, de 45 gr. de benzène et de 32 gr. d'aldéhyde ; on chauffe avec une lampe à alcool pour amorcer la réaction ; pour la terminer on chauffe le mélange une demi-heure au bain-marie. Le liquide décanté du zinc non dissous est décomposé en le versant sur de la glace, et l'hydroxyde de zinc est dissous par addition d'acide sulfurique à 20 %. On essore et on lave le résidu au benzène ; la solution benzénique est lavée deux fois avec de l'acide sulfurique à 20 %, puis avec de l'ammoniaque étendue de son volume d'eau, avec de l'acide sulfurique et enfin avec de l'eau. On sèche sur le sulfate de soude anhydre et l'on distille dans le vide. Dans la première distillation on recueille les fractions suivantes :

1) fraction 83°— 90° sous 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$

2) fraction 90°—100° —

La seconde fraction redistillée bout également à 89°-90° et le tout, rectifié, fournit une fraction considérable passant à 85°5-87°5 sous 15 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$. Le rendement en éther α -méthyl- β -oxybutyrique est de 35 %.

Acide α -Méthyl- β -oxybutyrique (2)

On saponifie l'éther par une solution de soude à 33 % et en prenant une molécule de soude plus 30 % pour une molécule d'éther. Pendant la saponification, on ne laisse pas la température s'élever au-dessus de 30° ; on laisse reposer une heure pour laisser la saponification se compléter et on chasse l'alcool dans le vide, au bain-marie. On neutralise d'abord l'excès de soude par l'acide sulfurique à 33 % en refroidis-

(1) Reformatsky J. f. Pr. Ch. 1896, t. 54, p. 469.

(2) Reformatsky J. f. Pr. Ch. 1896, t. 54, p. 469.

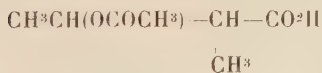
sant et, pour enlever les résidus qui colorent le liquide, on épuise trois fois à l'éther et on traite la solution aqueuse par le noir animal. Après filtration, on acidifie par addition d'acide sulfurique à 33 %, en maintenant la température à 0°. Le liquide est alors saturé de sulfate d'ammoniaque et il se sépare une couche huileuse d'acide. On épuise trois fois à l'éther ; la solution étherée est lavée avec une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et séchée sur du sulfate de soude. On chasse l'éther et l'acide est séché en le chauffant dans le vide, au bain-marie, à 50°. Le rendement en acide est de 90 %.

DÉRIVE. — Phényluréthane. — 5 gr. d'acide-alcool sont mélangés avec 5g,6 d'isocyanate de phényle ; en peu de temps le mélange se prend en masse. Cette masse est traitée par le bicarbonate de potasse, on filtre pour séparer la diphénylurée et on précipite la phényluréthane par l'acide chlorhydrique dilué. On reprend par l'éther, la solution étherée est séchée et l'éther est chassé au bain-marie. Le résidu cristallise et on le purifie par trois cristallisations dans le benzène et ensuite dans le chloroforme additionné d'éther de pétrole.

Paquets d'aiguilles fines fusibles à 128°. Soluble facilement dans le benzène à chaud, et à froid dans le chloroforme.

Analyse. — S : 0,2329 — V : 12,4 à 16° — H corr : 716 %
 Trouvé N % : 5,93 — Calculé pour C¹²H¹⁵O⁴N — N % : 5,92

Acide α -métyl β -acétoxybutyrique



30 gr. d'acide-alcool dissous dans 20 gr. d'éther absolu sont additionnés de 50 gr. (2 mol. plus 50 %) de chlorure d'acétyle. On chauffe légèrement au bain-marie jusqu'à ce que le dégagement d'acide chlorhydrique ait cessé et on chasse dans le vide, au bain-marie, les produits volatils. On obtient un rendement théorique.

DÉRIVÉS. — Chlorure d'acide. — 40 gr. d'acide acétoxylé sont mélangés avec 40 gr. de chlorure de thionyle (1 mol. plus 35 %) et chauffés au bain-marie à 50° jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Le chlorure a été alors distillé une première fois au bain-marie dans le vide, puis une seconde fois à flamme nue ; la seconde rectification nous a donné :

- 1) une fraction 43°—80° sous 12 mm
- 2) une fraction 80°—83°,5 —

La première fraction, rectifiée, passait en majeure partie à 42°-45° sous 13 mm ; elle était constituée par du chlorure de tiglyle ; la seconde fraction redistillée bouillait à 84° sous 13 mm. La fraction passant à 84° sous 13 mm constitue le chlorure de l'acide α -méthyl- β -acétoxybutyrique.

Analyse. — S : 0,2446 — $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$: 13,8

Cl % trouvé : 20 — Calculé pour $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}$ — Cl % : 19,87

α -Méthyl- β -acétoxybutyrate d'éthyle. — A un mélange de 16 gr. d'alcool absolu (4 mol.), de 7 gr. de pyridine (1 mol. plus 10 %) et de 23 gr. d'éther absolu, on ajoute goutte à goutte et en refroidissant 15 gr. de chlorure d'acide dissous dans un égal volume d'éther absolu. On laisse reposer quelques heures, puis on dissout le chlorhydrate de pyridine dans l'eau. On lave la solution étherée deux fois à l'acide sulfurique à 20 %, au bicarbonate de potasse, à l'eau et on la sèche sur du sulfate de soude anhydre ; distillé dans le vide, l'éther bout à 97°,5 sous 15 mm.

Analyse. — S : 0,1858 — CO_2 : 0,3930 — H_2O : 0,1458

Trouvé C % : 57,68—H % : 8,78

Calculé pour $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ —C % : 57,41—H % : 8,57

***p*-Toluide.** — 5 gr. de chlorure d'acide dissous dans 15 gr. d'éther absolu sont mélangés avec 6g,7 de *p*-toluidine dissous aussi dans 15 gr. d'éther absolu ; on laisse reposer, on ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorhydrate de *p*-toluidine, on lave la solution étherée à l'acide chlorhydrique dilué, au

bicarbonate de potasse, à l'eau et on sèche sur du sulfate de soude. L'éther chassé, le toluide cristallise. On fait cristalliser deux fois dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole.

Ce corps forme de fines aiguilles fusibles à 129°. Très soluble dans le benzène et dans l'alcool chaud; insoluble dans le pétrole.

Analyse. — S : 0,2393 — V : 11,8 à 15° — H corr. : 739 %

Trouvé N % : 5,68

Calculé pour $C^{14}H^{19}O^3N$ — N % : 5,64

α -Naphtylamide. — On dissout 8g,9 d' α -naphtylamine dans 20 gr. d'éther absolu; à cette solution on ajoute un mélange de 5 gr. de chlorure d'acide et de 15 gr. d'éther absolu. Même traitement que pour le toluide.

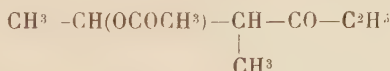
Recristallisé deux fois dans l'alcool et une fois dans l'acétate d'éthyle, ce dérivé forme de petits cristaux fusibles à 126°. Peu soluble dans l'éther, très soluble dans l'alcool et le benzène.

Analyse. — S : 0,2767 — V : 11,9 à 20° — H corr. : 726 %

N % trouvé : 4,79

Calculé pour $C^{17}H^{19}O^3N$ — N % : 4,92

α -Méthyl- β -acétoxypropyl-éthylcétone



Cette cétone a été obtenue par condensation du chlorure d'acide α -méthyl- β -acétoxybutyrique avec l'iodure de zinc-éthyle.

On a préparé le dérivé organo-métallique dans les conditions habituelles avec les proportions suivantes, calculées pour 35 gr. de chlorure d'acide :

iodure d'éthyle	35 gr.
Zn/Cu	42 —
acétate d'éthyle	8 —
benzène	32 —

Ces propositions correspondent à une molécule plus 33 % de dérivé organo-métallique pour une molécule de chlorure

d'acide. Le chlorure d'acide est ajouté en refroidissant le dérivé organo-métallique à 0°. On décompose ensuite par l'eau et on ajoute un peu d'acide sulfurique. On lave la solution benzénique au sulfate d'ammoniaque, au bicarbonate de potasse, à l'eau et on sèche sur du sulfate de soude. Le benzène est chassé dans le vide et le résidu est distillé. Sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ on recueille :

- 1) fraction bouillant à 98°,5 — 100°
- 2) — — — à 100° — 108°
- 3) un résidu fortement coloré.

Les deux premières fractions, rectifiées, donnent la cétone-acétoxylée qui bout à 97°-97°,5 sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

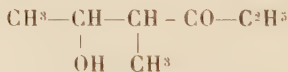
Nous avons essayé de transformer cette cétone acétoxylée en *p*-nitrophénylhydrazone mais il se produit une élimination d'acide acétique et on obtient la *p*-nitrophénylhydrazone de la cétone non saturée : c'est-à-dire du tiglyl-éthane.

Analyse. — S : 0,1745 — CO₂ : 0,4007 — H₂O : 0,1490

Trouvé C % : 62,63—H % : 9,37

Calculé pour C⁹H¹⁶O³—C % : 62,75—H % : 9,37

***α*-Méthyl-*β*-oxypropyl-éthylcétone**



Cette cétone-alcool est obtenue en même temps que la cétone non saturée dans la saponification à froid de la cétone acétoxylée.

12 gr. de cétone acétoxylée sont mélangés en refroidissant avec 44 gr. de potasse aqueuse à 10 %. On place le mélange sur un agitateur mécanique pendant 24 heures. On sature la solution par le carbonate de potasse et on épuise à l'éther ; la solution étherée est lavée avec quelques gouttes d'eau et séchée ; l'éther chassé, le résidu est distillé dans le vide. Après 2 fractionnements on obtient : une fraction qui bout à 50°,5 sous 13 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et qui est le tiglyl-éthane, et une

seconde fraction passant à 89°-90° sous 14 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ qui est constituée par la cétone-alcool.

Lorsqu'on essaie de transformer celle-ci en *p*-nitro-phénylhydrazone elle se déshydrate et donne l'hydrazone du tiglyl-éthane.

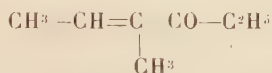
Nous avons eu trop peu de cette cétone-alcool pour pouvoir la redistiller encore une fois pour l'analyse.

Analyse. — S : 0,1742—CO² : 0,4087—H²O : 0,1742

Trouvé C % : 64,0—H % : 11,18

Calculé pour C⁷H¹⁴O²—C % 64,56—H % : 10,84

Tiglyl-éthane



Dans la saponification de l' α -méthyl- β -acétoxypropyl-éthylcétone on obtient directement cette cétone non saturée comme nous venons de l'indiquer. Elle est identique à celle qui se forme par déshydratation de l'oxypseudobutyl-éthylcétone et elle donne les mêmes dérivés. Elle bout à 50°,5 sous 13 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$.

On arrive au même résultat par condensation directe du du chlorure de tiglyle avec l'iodure de zinc-éthyle.

Analyse. — S : 0,1486—CO² : 0,4072—H²O : 0,1468

Trouvé C % : 74,74—H % : 11,0

Calculé pour C⁷H¹²O—C % : 74,94—H % : 10,79

DÉRIVÉS — Semicarbazone. — Elle a été préparée dans les mêmes conditions que le dérivé correspondant de la cétone de déshydratation. Aiguilles qui fondent à 161°-162° par projection. Le mélange des deux corps fond au même point.

Analyse. — S : 0,0671—V : 15,2 à 18°—H corr. : 727 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$

N % trouvé : 25,4

Calculé pour C⁸H¹³N³O—N % : 24,9

***p*-Nitrophénylhydrazone.** — Préparée dans les mêmes conditions que pour la cétone de déshydratation ; aiguilles jaune-rouge ; point de fusion 134°, par projection. Le mélange des deux corps fond au même point.

Cétone bromée. — Nous avons essayé de fixer l'acide bromhydrique sur le tiglyl-éthane. Cette cétone non saturée fixe bien l'acide bromhydrique, mais la cétone bromée obtenue est extrêmement instable et se décompose sans cesse en dégageant de l'acide bromhydrique ; en conséquence on trouve des chiffres analytiques beaucoup trop faibles en brome.

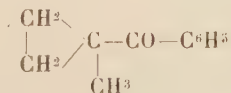
DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

β -OXYPSEUDOBUTYL-PHÉNYLCÉTONE



Il était intéressant de rechercher si dans le cas d'une cétone-alcool- β $\alpha\alpha$ -disubstituée renfermant un radical phényle, il se produirait des migrations analogues à celles que nous avons constatées avec la β -oxypseudobutyl-éthylcétone. C'est dans ce but que nous avons préparé la β -oxypseudobutyl-phénylcétone. Comme il était à prévoir il ne se produit aucune transposition moléculaire sous l'action des alcalis à chaud, mais bien un simple dédoublement. L'action des agents déshydratants est plus complexe; elle donne un composé cétonique isomère avec les cétones non saturées dont on pouvait prévoir la formation, mais dont les propriétés sont tout-à-fait différentes; ce corps s'oxyde par exemple très lentement sous l'action de permanganate de potasse, comme le ferait une cétone saturée, ou une cétone à chaîne triméthylénique, telle que la suivante :



Seule, la voie synthétique aurait permis de vérifier cette dernière hypothèse, mais nous avons dû y renoncer, car il n'y a pas actuellement de méthode qui permette de préparer l'acide α -méthyl-triméthylène-carbonique.

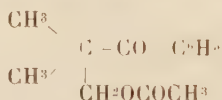
Préparation du bromure de zinc-phényle

Nous l'avons préparé de la façon suivante, avec les proportions répondant à 41 gr. de chlorure d'acide acétoxy-pivalique (0,5 mol.). 11g,6 de magnésium (1 at. plus 5 %), 72g,5 de bromure de phényle (1 mol.) et 72g,5 d'éther absolu sont chauffés pendant une heure dans un vaste ballon au bain-marie, on refroidit dans l'eau et on y ajoute assez rapidement 70 gr. d'une solution de chlorure de zinc (1/2 mol. plus 7 %) dans l'éther absolu, cette solution est faite avec les proportions suivantes :

157 gr. de $Zn\ Cl^2$
171 gr. d'éther absolu.

on ajoute 140 gr. de toluène sec, c'est-à-dire le double du poids de la solution de chlorure de zinc dans l'éther, et on distille l'éther dans le vide au bain-marie, la température de ce dernier ne devant pas dépasser 30° environ.

β -Acétoxy-pseudobutyl-phénylcétone



Cette cétone a été préparée par condensation du bromure de zinc-phényle avec le chlorure d'acide acétoxy-pivalique. Au bromure de zinc-phényle préparé comme il a été indiqué, on ajoute assez rapidement 41 gr. de chlorure d'acide acétoxy-pivalique (0,5 mol.), dissous dans un égal volume de toluène ; on laisse le mélange s'échauffer et on l'abandonne pendant 12 heures, enfin, on termine la réaction en chauffant une heure au bain-marie à 75°. On décompose alors par l'eau et on ajoute, en refroidissant, de l'acide sulfurique à 20 % pour dissoudre l'hydroxyde de magnésium. La solution toluénique est lavée alors à l'acide sulfurique à 20 %, au sulfate d'ammoniaque, au bicarbonate de potasse et à l'eau, puis séchée sur du sulfate de soude. On chasse le toluène dans le vide, au

bain-marie, et on distille le résidu dans le vide. Après deux rectifications on obtient les trois fractions suivantes sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$:

135°—150° constituée par du diphenyle

150°—154° fraction intermédiaire*

154°—157° constitué par la cétone acétoxylée.

Cette dernière fraction, rectifiée, bout à 155°,5-156°,5 sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Rendement 70 % environ. Cette cétone donne une *p*-nitrophénylhydrazone, contrairement aux autres cétones acétoxylées.

Analyse. — S : 0,1397—C²O : 0,3617—H²O : 0,0939

Trouvé C % : 70,61—H % : 7,52

Calculé pour C¹³H¹⁶O³—C % : 70,87—H % : 7,32

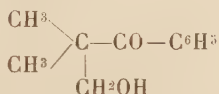
DÉRIVÉS. — *p*-Nitrophénylhydrazone. — 3 gr. de cétone acétoxylée sont mélangés avec une solution de 2g,3 de *p*-nitrophénylhydrazine dans l'acide acétique; après 24 heures, la précipitation est complète; purifiée par recristallisation dans l'alcool, la *p*-nitrophénylhydrazone cristallise en longues aiguilles jaune-orange fondant à 125°.

Analyse. — S : 0,0929—V : 9,9 à 17°—H corr. : 737,3 %

Trouvé N % : 12,17

Calculé pour C¹⁹H²¹O⁴N³—N % 11,86

β -Oxypseudobutyl-phénylcétone



Cette cétone-alcool est obtenue par saponification de la cétone acétoxylée à froid, au moyen de la potasse aqueuse à 10 %.

20 gr. de cétone acétoxylée sont mélangés avec 62 gr. d'une solution de potasse aqueuse à 10 % (1 mol. plus 20 %). Le mélange est agité pendant 48 heures. On neutralise l'excès de potasse par l'acide acétique. On épuise à l'éther; la solution étherée est lavée à l'eau et séchée sur du carbonate de potasse. On chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide.

Il se produit déjà pendant la saponification à froid un dédoublement partiel en phényl-isopropylcétone et aldéhyde formique. Nous avons recueilli sous 12 $\frac{mm}{m}$:

- 1) fraction 101° — 131° constituée par la phényl-isopropylcétone
- 2) — 131° — 151° intermédiaire
- 3) — 151° — 154° constituée par la cétone-alcool

La dernière fraction, la cétone-alcool, rectifiée, bout à 152°-153° sous 12 $\frac{mm}{m}$.

Analyse. — S : 0,1456—CO₂ : 0,3954—H₂O : 0,1100

Trouvé C % : 74,07—H % : 8,45

Calculé pour C¹¹H¹⁶O²—C % : 74,11—H % 7,92

DÉRIVÉS. — Oxime. — 5 gr. de cétone-alcool sont mélangés avec 5 gr. de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 m. 1/2) et 6g,2 de potasse aqueuse à 50 % (2 mol.). Ce mélange est abandonné pendant 4 jours en l'agitant souvent ; au bout de ce temps la transformation en oxime est complète ; on essore, on lave à l'eau et on purifie par cristallisation dans le benzène.

Paquets de fines aiguilles solubles dans l'alcool. Point de fusion 122°,5.

Analyse. — S : 0,1569—V : 9,7 15°—H corr. : 744 %

Trouvé N % : 7,17

Calculé pour C¹¹H¹⁵O²N—N % : 7,27

***p*-Nitrophénylhydrazone.** — 3 gr. de cétone-alcool sont mélangés avec 2g,9 de *p*-nitrophénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique. Au bout de 6 heures la formation de la *p*-nitrophénylhydrazone est terminée et on fait cristalliser dans l'alcool.

Aiguilles jaunes. Point de fusion 157°.

Analyse. — S : 0,0935—V : 10,8 à 11°—H corr. : 742, 4 %

Trouvé N % : 13,56

Calculé pour C¹⁷H¹⁵O³N³—N % : 13,45

Phényluréthane. — 3g,5 de cétone-alcool sont mélangés avec 2g,6 d'isocyanate de phényle et un peu d'éther absolu ; on abandonne le mélange pendant quelques jours et termine

la réaction en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure. On reprend par l'éther de pétrole (40°-50°) et on filtre pour séparer la diphenylurée. La solution, refroidie à 0°, cristallise ; on essore et on lave au pétrole, puis on purifie par cristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole (20°-40°).

Longues aiguilles ; très soluble dans le benzène et l'éther absolu. Point de fusion 89°.

Analyse. — S : 0,2828—V : 11,8 à 16°—H corr. : 745 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$

Trouvé N % : 4,83

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{19}\text{O}^3\text{N}$ —N % : 4,72

CHAPITRE II

ACTION DES ALCALIS À CHAUD SUR LA β -OXYPSUDOBUTYL-PHÉNYLCÉTONE

La saponification à chaud de la β -acétoxypseudobutyl-phénylcétone par les alcalis aqueux et l'action des alcalis aqueux à chaud sur la β -oxypseudobutyl-phénylcétone conduisent au même résultat : un dédoublement en phényl-isopropylcétone et en aldéhyde formique. La cétone a été caractérisée par son oxime et l'aldéhyde formique se retrouve sous forme d'acide formique dans la solution aqueuse de potasse.

10 gr. de cétone acétoxylée, mélangés avec 15 gr. d'une solution de potasse à 20 % (1 mol. plus 20 % en excès) sont chauffés pendant une heure et demie ; on laisse refroidir et on épuise à l'éther. La solution éthérée est lavée à l'eau, à l'acide sulfurique à 20 %, de nouveau à l'eau, puis séchée. On chasse l'éther et on distille le résidu dans le vide. On recueille sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ les fractions suivantes :

- | | | |
|----------------|---|-------------------------|
| 1) 97° — 101° | { | phényl-isopropylcétone. |
| 2) 101° — 102° | | |
| 3) 141° — 148° | | fraction intermédiaire. |
| 4) 148° — 154° | | cétone non transformée. |

La phényl-isopropylcétone a été caractérisée par transformation en oxime :

1 gr. de cétone bouillant à 101°-102° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ est mélangé avec 18,1 de chlorhydrate d'hydroxylamine (2 mol.) et 3 gr. de potasse aqueuse à 50 % (4 mol.) ; on ajoute à ce mélange quelques gouttes d'alcool et on le chauffe pendant 4 à 5 heures au bain-marie ; on chasse l'alcool au bain-marie, on neutralise par l'acide chlorhydrique et on épuise à l'éther.

La solution étherée est lavée au bicarbonate de potasse et à l'eau, puis séchée. On chasse l'éther et on fait cristalliser l'oxime de la phényl-isopropylcétone dans l'éther de pétrole 40°-60°. Petits cristaux fondant à 58° et dont le mélange avec l'oxime synthétique fond au même point.

Analyse. — S : 0,1544 — V : 12 à 16°,5 — H corr : 736 %.

Trouvé N % : 8,87 — Calculé pour $C^{10}H^{13}ON$ — N % : 8,61

Traitement de la solution aqueuse de potasse

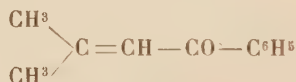
La solution de potasse a été épuisée encore une fois à l'éther et acidifiée par l'acide sulfurique à 20 % ; on a distillé pour entraîner l'acide formique, et le liquide distillé a été neutralisé par la soude et concentré fortement. En ajoutant un peu d'une solution de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc qui noircit à l'ébullition. Il s'agit bien du formiate d'argent qui se réduit à chaud avec précipitation d'argent métallique. Nous avons donc retrouvé dans la solution aqueuse de potasse l'aldéhyde formique sous forme d'acide.

CHAPITRE III

DÉSHYDRATATION DE LA β -OXYPSEUDOBUTYL-PHÉNYLCÉTONE

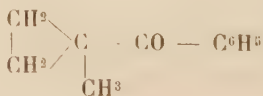
Nous avons supposé d'abord que la déshydratation nous donnerait le tiglyl-benzène parallèlement à ce qui a lieu dans le cas de la β -oxypseudobutyl-éthylcétone qui donne le tiglyl-éthane. Mais en comparant la cétone de déshydratation et ses dérivés avec le tiglyl-benzène préparé synthétiquement et ses dérivés, nous avons reconnu que les deux cétones sont différentes et qu'elles ne possèdent pas les mêmes propriétés.

Une seconde hypothèse permettait de prévoir la formation du diméthylacryl-benzène :



Dans ce dernier cas, le radical acidyle COC^6H^5 aurait subi une transposition moléculaire. Mais cette hypothèse a été elle-même démentie par les faits, car les propriétés de la cétone de déshydratation et du diméthylacryl-benzène préparé synthétiquement sont différentes.

Les chiffres analytiques que donnent la cétone de déshydratation et sa *p*-nitrophénylhydrazone montrent que cette cétone est cependant un isomère des deux cétones non saturées. Il ne reste donc comme probable qu'une dernière hypothèse : c'est que la déshydratation donne naissance au benzoyl-méthyl-triméthylène :



La façon dont ce corps se comporte vis-à-vis du permanganate de potasse s'accorde bien avec cette constitution ; en effet, l'oxydation nécessite plusieurs jours. Au contraire, le permanganate de potasse est immédiatement réduit par le tiglyl- et le diméthyl-acryl-benzène.

D'autre part, l'absence de liaison éthylénique est mise aussi en évidence par ce fait que la cétone ne fixe pas l'acide bromhydrique immédiatement. Cette fixation n'a même pas lieu à la température ordinaire au bout d'une semaine, et ce dernier fait ne s'accorde pas lui-même très bien avec l'hypothèse de l'existence d'une chaîne triméthylénique.

Seule la synthèse du benzoyl-méthyl-triméthylène aurait permis de trancher la question. Malheureusement, on ne voit actuellement aucune méthode qui permette de la réaliser.

Déshydratation par l'anhydride phosphorique

15 gr. de cétone-alcool sont dissous dans 15 gr. de benzène sec et ajoutés à un mélange de 7g,5 d'anhydride phosphorique et de 15 gr. de benzène. On chauffe au bain d'huile et on recueille du benzène jusqu'à 150°. On change alors de récipient et on élève la température ; la déshydratation s'effectue vers 200°. On continue à chauffer jusqu'à 230° et on facilite la distillation du produit de déshydratation en faisant le vide dans l'appareil. Le liquide obtenu est traité par le bicarbonate de potasse ; on ajoute de l'éther, on lave à l'eau et on sèche. L'éther chassé, le résidu est distillé dans le vide ; la première distillation nous a donné trois fractions :

- 1) 90° — 104° — sous 10 %
- 2) 104° — 115° — —
- 3) 115° — 120° — —

Après rectifications répétées, nous avons pu obtenir un corps assez pur bouillant à 117°-119° sous 10 $\frac{m}{m}$ et donnant avec facilité une *p*-nitrophénylhydrazone ; le rendement en cétone est extrêmement faible.

Analyse. — S : 0,1563 — CO₂ : 0,4751 — H₂O : 0,1074

Trouvé C % : 82,9 — H % : 7,68

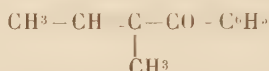
Calculé pour C¹¹H¹²O — C % : 82,45 — H % : 7,55

***p*-Nitrophénylhydrazone de la cétone de déshydratation.**

— Préparée avec les mêmes proportions que d'habitude. Poudre cristalline jaune, soluble dans l'alcool. Point de fusion 175°.

Analyse. — S : 0,1115 — V : 13,9 à 13° — H corr. : 725,8 %
 Trouvé : N %, 14,21 — Calculé pour C¹⁷H¹⁷N³O² — N % : 14,27

Tiglyl-benzène



Nous avons préparé le bromure de zinc-phényle par le procédé décrit précédemment et avec les proportions suivantes, calculées pour 12 gr. de chlorure de tiglyle :

26,5 gr. de bromobenzène (1 mol.)

4,2 gr. de magnésium (1 atome plus 5%).

26,5 gr. d'éther absolu.

26,7 gr. d'une solution de 157 gr. de chlorure de zinc dans 171 gr. d'éther absolu (c'est-à-dire une demi molécule plus 7 % en chlorure de zinc) et 53 gr. de toluène.

Au bromure de zinc-phényle nous avons ajouté en refroidissant 12 gr. de chlorure de tiglyle dissous dans leur volume de toluène ; on a laissé reposer pendant trois heures et on a décomposé par l'eau. Les lavages de la solution toluénique ont été faits comme d'habitude. On sèche cette solution, et après avoir chassé l'éther et le toluène on distille le résidu dans le vide. Après deux rectifications on obtient le tiglyl-benzène bouillant à 117°,5 sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le rendement est de 90 % environ.

Analyse. — S : 0,1336 — CO² : 0,4102 — H²O : 0,0928

Trouvé C % : 83,74 — H % : 7,77

Calculé pour C¹¹H¹²O — C % : 82,45 — H % : 7,55

Malgré tout le soin apporté dans les rectifications, on obtient des chiffres trop forts en carbone. Ce fait tient à ce

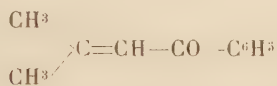
qu'il est impossible de séparer complètement la cétone du diphényle qui se forme dans l'action du magnésium sur le bromobenzène, les points d'ébullition étant trop rapprochés.

DÉRIVÉS. — *p*-Nitrophénylhydrazone. — 3g,1 de cétone sont mélangés avec 3g,3 de *p*-nitrophénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique. Au bout de 12 heures la précipitation commence; elle est complète en 24 heures; on purifie par recristallisation dans l'alcool.

Longues aiguilles jaune-rouge. Point de fusion 136°.

Analyse. — S : 0,0923 — V : 11,2 à 11° — H corr : 750,8 %
 Trouvé N % : 14,41 — Calculé pour C¹⁷H¹⁷N³O³ — N % : 14,27

Diméthyl-acryl-benzène



Cette cétone a été préparée dans les mêmes conditions et avec les mêmes proportions que le tiglyl-benzène. Elle bout à 117° sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Le rendement est d'environ 90 %.

Analyse. — S : 0,1360 — CO² : 0,4143 — H²O : 0,0949
 Trouvé : C % : 83,08 — H % : 7,80
 Calculé pour C¹¹H¹²O — C % : 82,45 — H % : 7,55

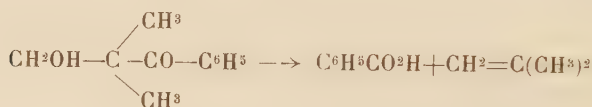
Les chiffres trop forts trouvés pour le carbone s'expliquent ici comme dans le cas du tiglyl-benzène.

DÉRIVÉS. — *p*-nitrophénylhydrazone. — 3 gr. de cétone sont mélangés avec 3g,2 de *p*-nitrophénylhydrazine dissoute dans l'acide acétique; la *p*-nitrophénylhydrazone commence à se précipiter au bout de 4 à 5 heures; on la purifie par recristallisation dans l'alcool absolu, dans lequel elle est facilement soluble à chaud. Point de fusion 132°.

Analyse. — S : 0,0935 — V : 12 à 18° — H corr : 733,4 %
 Trouvé N % : 14,53 — Calculé pour : C¹⁷H¹⁷N³O³ — N % : 14,27

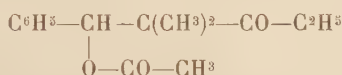
Examen de la solution de bicarbonate de potasse

obtenue dans le traitement du produit brut de la déshydratation. Cette solution a été acidifiée; il se précipite de l'acide benzoïque fondant à 121°. Cet acide prend naissance très probablement par le mécanisme suivant :



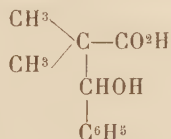
TROISIÈME PARTIE

Dans cette troisième partie nous exposons les recherches que nous avons faites en vue de préparer une cétone-alcool- β dans laquelle le radical phényle fût fixé sur la fonction alcoolique. La méthode employée a consisté à condenser le chlorure phénylacétoxypivalique avec l'iodure de zinc-éthyle. On obtient ainsi sans difficulté la cétone acétoxylée suivante :



Mais, comme on le verra, la caractéristique de ce corps est son extraordinaire tendance à se dédoubler, tendance si marquée que, malgré les essais de saponification les plus divers, il nous a été impossible d'obtenir la cétone-alcool correspondante.

Acide phényloxypivalique



Cet acide a été déjà préparé par Dain (1), Fittig et Jayne (2) et Ort (3). Nous l'avons préparé d'après la méthode de MM. Blaise et Courtot (4) qui consiste dans la condensation de bromo-isobutyrate d'éthyle avec la benzaldéhyde dans des conditions et avec des proportions déterminées.

(1) Dain, J Ph. Ch., russe 28, 159.

(2) Fittig et Jayne A., 216, 118.

(3) Ort, A. 227, 62.

(4) Blaise et Courtot, Bul. Soc. Chim. (3), t. 35, p. 591.

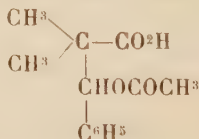
On fait un mélange de :

- 100 gr. de bromo-isobutyrate d'éthyle.
- 65 — de benzaldéhyde pure.
- 80 — de benzène sec.
- 20 — d'éther absolu.

Ce mélange est ajouté peu à peu, dès que la réaction tend à se calmer, à 40 gr. de zinc placé dans un ballon assez vaste et muni d'un réfrigérant ascendant. On termine la réaction en chauffant au bain-marie pendant une demi-heure. La solution obtenue est versée sur de la glace ; il se précipite de l'hydroxyde de zinc qu'on dissout en ajoutant de l'acide sulfurique à 20 % ; on essore, on lave la solution benzénique deux fois à l'acide sulfurique à 20 %, à l'ammoniaque additionnée de son volume d'eau, à l'acide sulfurique et à l'eau et on sèche sur du sulfate de soude anhydre. On chasse l'éther et le benzène et on distille le phényloxypivalate d'éthyle dans le vide ; il bout à 155°-156° sous 11 $\frac{m}{m}$; on obtient un rendement de 90 %.

L'éther obtenu est saponifié par la soude à 33 % (1 mol. plus 30 %) ; on termine la saponification en chauffant au bain-marie une à deux heures. On acidifie alors en versant dans de l'acide sulfurique mélangé avec de la glace et de l'eau ; on essore et on lave le précipité à l'eau. On purifie enfin l'acide par cristallisation dans l'alcool à 95°, en ajoutant un peu de noir animal, filtrant et en refroidissant dans un mélange réfrigérant pour déterminer une précipitation complète. On sèche l'acide dans le vide, puis à l'étuve à 100° ; il fond alors à 133°.

Acide phényl-acétoxypivalique



Cet acide a été obtenu par Ort (1) dans l'action de l'anhy-

(1) Ort A. 227,72.

dride acétique sur l'acide phényloxyypivalique. Cet auteur a observé qu'il se forme surtout l'anhydride de cet acide et en moindre quantité l'acide phényl-acétoxyypivalique.

Nous avons donc intérêt à éviter le plus possible la formation de cet anhydride pour augmenter le rendement en acide acétoxylé. Nous sommes parvenu à obtenir un rendement maximum de 33 à 35 % par le procédé suivant :

25 gr. d'acide phényloxyypivalique très sec sont mélangés avec 20 gr. de chlorure d'acétyle (2 mol.) et chauffés au bain-marie pendant une heure à l'ébullition ; on refroidit à 0° et on décompose l'excès de chlorure d'acétyle par l'eau ; on ajoute de l'éther et on sépare la solution étherée de la solution aqueuse d'acide acétique. La solution étherée est agitée avec une solution de carbonate de potasse à 25 % ; puis la liqueur aqueuse décantée est filtrée et acidifiée par l'acide chlorhydrique concentré. On laisse reposer pendant quelques heures et on essore l'acide qu'on lave abondamment à l'eau, et qu'on sèche, d'abord dans le vide, puis à l'étuve à 100°. Il fond alors à 136°-137°. La solution étherée contient l'anhydride solide et un liquide huileux constitué lui aussi par d'autres anhydrides, car tous les deux sont transformés par la potasse alcoolique en acide phényloxyypivalique.

Le rendement en acide phényl-acétoxyypivalique à partir de l'acide phényloxyypivalique est de 33 à 35 %.

DÉRIVÉS.— Chlorure d'acide phényl-acétoxyypivalique. —

— 20 gr. d'acide phényl-acétoxyypivalique sont mélangés avec 15 gr. de chlorure de thionyle (1 mol. plus 50 %) et chauffés au bain-marie jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, puis on distille dans le vide. Le chlorure bout très bien et sans aucune décomposition à 151° sous 9 $\frac{m}{m}$. Il cristallise et ses cristaux fondent à 41°. Le rendement en chlorure d'acide distillé est de 85 %.

Analyse. — S: 0,2826 — $\text{AgNO}_3 \frac{\text{N}}{10}$: 10,8^{cc}

Trouvé Cl % : 13,55

Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{Cl}$ — Cl % : 13,9

p-Toluide. — 5 gr. de chlorure d'acide, dissous dans 15 gr. d'éther absolu, sont mélangés goutte à goutte avec 4g,6 de *p*-toluidine dissoute également dans l'éther. Au bout de quelques heures la réaction est complète ; on traite le précipité comme d'habitude, et on purifie par une cristallisation dans l'alcool absolu et une seconde cristallisation dans l'acétone.

Petits cristaux fusibles à 191°-192°. Soluble facilement dans l'acétone, difficilement dans l'alcool et l'éther absolus.

Analyse. — S : 0,3150 — V : 12,2 à 17° — H corr : 735,3 %

Trouvé N % : 4,41

Calculé pour $C^{30}H^{23}O^3N-N$ % : 4,32

Condensation du chlorure d'acide phényl-acétoxy-pivalique avec l'iodure de Zinc-ethyle

Le dérivé organo-métallique a été préparé dans les conditions ordinaires et déjà décrites, en employant les proportions suivantes : pour 1 molécule de chlorure d'acide, 1 molécule plus 33 % de dérivé organo-métallique, c'est-à-dire : 208 gr. d'iodure d'éthyle, 187 gr. de Zn/Cu, 40 gr. d'acétate d'éthyle et 160 gr. de toluène.

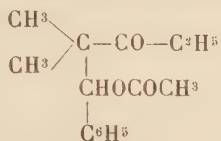
Le chlorure d'acide est ajouté goutte à goutte dans le dérivé organo-métallique refroidi à 0°. On laisse reposer pendant deux heures et on décompose par l'eau ; on fait les lavages habituels et on sèche la solution toluénique. Le toluène est chassé dans le vide au bain-marie, et le résidu est fractionné dans le vide en ajoutant un peu de cuivre en poudre. La première distillation donne les fractions suivantes sous 11 $\frac{mm}{m}$:

- 1) 60°—157°.
- 2) 157°—162°.
- 3) 162°—180°.
- 4) Un résidu cristallisé.

Les deux fractions 157°-162° et 162°-180° cristallisent ; elles sont constituées par la cétone acétoxylée. La fraction 60°-157°, refractionnée, donne deux corps, l'un bouillant à 63°,5 sous 10 $\frac{mm}{m}$, est constitué par l'isobutényle-benzène ; l'autre, passant à 118°,5-119°,5, ne donne pas les dérivés caractéris-

tiques des cétones et sa nature n'a pu être établie. Le résidu résidu est constitué par l'anhydride de l'acide phényl-acétoxy-pivalique. La distillation s'effectue avec une légère décomposition; il faut donc distiller à l'aide d'une puissante trompe pour maintenir un bon vide malgré la décomposition.

$\beta\beta$ -Phényl-acétoxy-pseudobutyl-éthylcétone



Elle se forme comme nous venons de l'indiquer dans la condensation du chlorure d'acide phényl-acétoxy-pivalique avec l'iodure de zinc-éthyle. Les deux fractions 157°-162° et 162°-180° sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ provenant de la condensation sont constituées par la cétone acétoxylée. Ces deux fractions cristallisent. On purifie en dissolvant dans le pétrole 30°-40° à chaud et en faisant cristalliser par refroidissement dans un mélange réfrigérant. Par évaporation lente d'une solution de cétone dans du pétrole, on obtient de très gros cristaux incolores et fusibles à 42°. Soluble dans le benzène, l'alcool et le pétrole.

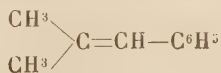
Le point d'ébullition de la cétone pure est de 160°-165° sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse. — S : 0,1404 — CO₂ : 0,3716 — H₂O : 0,1045

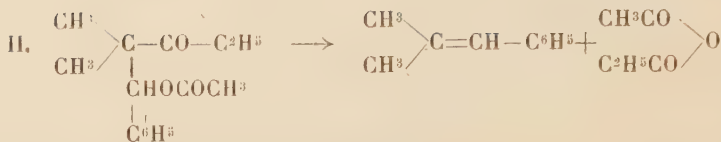
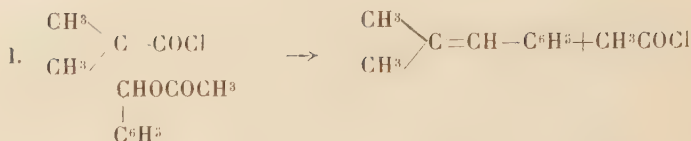
Trouvé C % : 72,18 — H % : 8,33

Calculé pour C¹⁵H²⁰O³ — C % : 72,53 — H % : 8,12

Isobutényl-benzène



Ce carbure s'est formé, comme nous l'avons dit déjà, dans l'action de l'iodure de zinc éthyle sur le chlorure d'acide phényl-acétoxy-pivalique. La réaction a dû se produire d'après l'une des formules suivantes :



Nous l'avons isolé en fractionnant la partie qui passait à 60°-157° sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ dans la condensation décrite. Ce fractionnement nous a donné le carbure qui bout à 63°,5 sous 10 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et un corps bouillant à 118°,5-119°,5 sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, mais dont la nature n'a pas pu être établie en raison de la faible quantité qui prend naissance.

Afin de caractériser l'isobutényl-benzène, nous l'avons transformé en nitrosite d'après la méthode d'Angeli (1). On mélange le carbure en solution acétique avec une solution concentrée de nitrite de soude, en ayant soin de refroidir à 0°. Nous avons purifié le corps obtenu en le faisant cristalliser dans le benzène.

Petites aiguilles fusibles avec décomposition à 154°.

Etant donnée la très grande différence entre le point de fusion que nous avons observé et celui qu'indique Angeli : 112°, nous avons préparé l'isobutényl-benzène par décomposition de l'acide phényloxyphivalique. On obtient une petite quantité de l'isobutényl-benzène et surtout de la benzaldéhyde et de l'acide isobutyrique, contrairement aux indications de Fittig et Jayne (2) qui prétendent obtenir l'isobutényl-benzène pur en chauffant l'acide phényloxyphivalique à 150°.

L'isobutényl-benzène ainsi obtenu a été à son tour transformé en nitrosite. Le dérivé obtenu fond comme l'autre

(1) Angeli B 25, 1962.

(2) Fittig et Jayne A. 216, 419.

à 154°, en se décomposant. L'identité des deux carbures ne fait donc aucun doute.

Analyse du carbure : S : 0,1573 — CO₂ : 0,5201 — H₂O : 0,1304

Trouvé C % : 90,18 — H % : 9,27

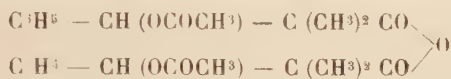
Calculé pour C¹⁰H¹² — C % : 90,85 — H % : 9,15

Analyse de la fraction : 118°,5 — 119°,5

S : 0,1482 — CO₂ : 0,4427 — H₂O : 0,1170

Trouvé C % : 81,47 — H % : 8,83

Anhydride de l'acide phényl-acétoxypivalique



Le résidu dans la distillation des produits de la condensation du chlorure d'acide phényl-acétoxypivalique avec l'iodure de zinc-éthyle nous a fourni cet anhydride. Ce résidu a été dissous dans l'alcool bouillant. On filtre la solution, on la décolore par le noir animal et on filtre à chaud. Par refroidissement on obtient un abondant précipité cristallin. Purifié par recristallisation dans l'alcool absolu, ce corps forme de petits cristaux très durs, peu solubles dans l'alcool à froid. Point de fusion 165°.

Ce corps a été obtenu déjà par Ort (1).

Analyse. — S : 0,1417 — CO₂ : 0,3582 — H₂O : 0,0891

Trouvé C % : 68,9 — H % : 7,0

Calculé pour C²⁶H³⁰O⁷ — C % : 68,7 — H % : 6,66

Essais de saponification de β phényl-acétoxypseudobutyl-éthylcétone

Pour saponifier la cétone-acétoxylée nous avons essayé diverses méthodes. La plupart de ces méthodes conduisent à un dédoublement en benzaldéhyde et éthylisopropylcétone ; les autres laissent la cétone acétoxylée inaltérée ou presque inaltérée.

(1) Ort A. 227, 72.

1^{er} ESSAI

10 gr. de cétone acétoxylée sont mélangés en trois fois avec 25 gr. de potasse aqueuse à 10% (1 mol. plus 10 %) et placés à l'agitateur mécanique pendant 14 jours. L'excès de potasse est alors neutralisé par l'acide acétique. On épuise à l'éther, on lave à l'eau, on sèche sur du carbonate de potasse. L'éther étant chassé, le résidu est distillé dans le vide. On recueille sous 11 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$:

- 1) Fraction 60°—90° constituée par la benzaldéhyde
- 2) — 154°—159°.
- 3) Résidu constitué par la cétone acétoxylée.

La fraction 154°-159° semble contenir un peu de cétone-alcool, mais il est impossible de la séparer de la cétone acétoxylée.

2^e ESSAI

5 gr. de cétone acétoxylée mélangés avec 1 gr. de carbonate de calcium pur, 20 gr. d'eau et quelques grammes d'alcool sont chauffés dans un tube scellé au bain d'huile à 150° pendant plusieurs heures. Il n'y a pas de réaction. Nous avons régénéré la cétone-acétoxylée inaltérée.

3^e ESSAI

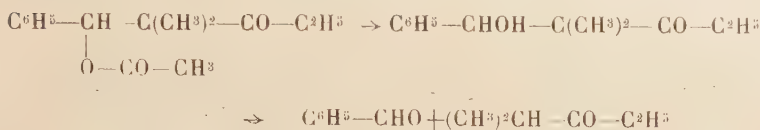
A une solution de 4 gr. de cétone acétoxylée dans 8 gr. d'alcool, on ajoute par très petites quantités, dans un délai de 8 jours, une solution de 1 gr. de potasse dans 10 gr. d'alcool. On attend pour ajouter une nouvelle fraction de potasse alcoolique, que la solution soit devenue neutre. Il se produit un dédoublement complet en benzaldéhyde et éthylisopropylcétone.

4^e ESSAI

3 gr. de cétone acétoxylée sont mélangés avec 6 gr. d'alcool méthylique contenant 2 % d'acide chlorhydrique gazeux. Ce mélange est chauffé au bain-marie pendant 6 heures. On constate un dédoublement complet.

De ces faits, il résulte que la cétone-alcool est un corps éminemment instable et qui, soit en milieu alcalin, soit en

milieu acide, se dédouble en benzaldéhyde et éthylisopropylcétone.



Cette dernière cétone a été caractérisée facilement par transformation en semicarbazone.

Etant donnée son instabilité, il nous a donc été impossible d'arriver à isoler la cétone-alcool et par suite de faire aucune recherche sur l'action des agents de déshydratation. Par contre, nous avons effectué la saponification de la cétone acétoxylée par les alcalis à chaud, car, dans ces conditions, il n'était pas impossible qu'il se produisit une transposition. En fait il n'en est rien, comme le montre l'essai suivant :

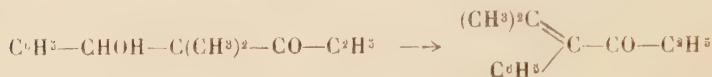
Action de la potasse aqueuse à chaud sur la β -phényl-acétoxypseudobutyl-éthylcétone

La saponification directe de la cétone-acétoxylée à chaud par la potasse aqueuse conduit à un simple dédoublement en éthylisopropylcétone et en benzaldéhyde.

La saponification a été effectuée sur 15 gr. de cétone-acétoxylée qui ont été mélangés avec 20 gr. de potasse à 20 % et 20 gr. d'alcool. Ce mélange a été chauffé pendant 4 heures au bain-marie. L'éthylisopropylcétone a été d'abord entraînée par la vapeur d'eau, puis la liqueur aqueuse a été épuisée à l'éther. La solution étherée, lavée à l'eau, puis à l'acide sulfurique à 20 %, a été séchée sur du carbonate de potasse. Après avoir chassé l'éther on a distillé le résidu sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Ce résidu est uniquement constitué par la benzaldéhyde qui passe à 70° sous 17 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et s'oxyde rapidement à l'air en donnant de l'acide benzoïque fusible à 121°. Quant à l'éthylisopropylcétone, elle a été caractérisée par transformation en semicarbazone.

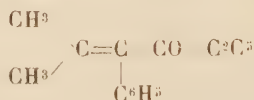
Par analogie avec ce qui se produit dans la déshydratation du phényloxyphosphate d'éthyle, nous avons pensé que l'anhy-

dride phosphorique réagissant sur la $\beta\beta$ -phényl-oxypseudo-butyl-éthylcétone fournirait, par transposition, le diméthyl-atropyl-éthane.



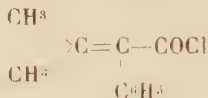
Il nous a été impossible d'effectuer cette déshydratation, la cétone-alcool n'étant pas isolable. Cependant, comme nous avons poursuivi l'étude de la synthèse du diméthyl-atropyl-éthane en même temps que celle de la phényl-oxypseudobutyl-éthylcétone, nous indiquons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus dans la synthèse de la cétone non saturée.

Diméthyl-atropyl-éthane



Cette cétone non saturée a été préparée par condensation du chlorure de diméthyl-atropyle avec l'iodure de zinc-éthyle.

Chlorure de diméthyl-atropyle



Nous l'avons obtenu par chloruration de l'acide diméthyl-atropique au moyen du chlorure de thionyle.

L'acide diméthyl-atropique lui-même a été préparé d'après la méthode de MM. Blaise et Courtot (1). Nous avons condensé l'éther phénylbromacétique avec l'acétone en présence du zinc ; on obtient ainsi l'éther éthylique de l'acide diméthyl-atropique (α -phényl- β -oxyisovalérique) qui, par déshydrata-

(1) Blaise et Courtot. — Bul. Soc. Chim. (3). t. 35 p. 596.

tion au moyen de l'anhydride phosphorique, conduit à l'éther de l'acide diméthylatropique. Celui-ci, par saponification, fournit l'acide diméthylatropique.

Pour préparer le chlorure d'acide, nous avons mélangé 1 molécule d'acide avec 1 molécule plus 20 % de chlorure de thionyle, et chauffé au bain-marie à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. Le chlorure formé, distillé dans le vide, bout, après rectification, à 120°,5 sous 11 $\frac{m}{m}$. Le rendement est de 85 %.

Le chlorure s'hydrate à l'air avec une extrême facilité et on n'arrive pas, en conséquence, à obtenir de bons chiffres analytiques.

Analyse. — S : 0,3022 — $\text{AgNO}_3 \frac{N}{10}$: 14,8°

Cl % trouvé : 17,36 — Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{OCl}$ — Cl % : 18,22

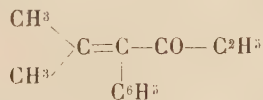
DÉRIVÉS. — *p*-**Toluide.** — Une solution de 3 gr. de chlorure d'acide dans 9 gr. d'éther absolu est mélangée avec une solution de 3g,7 de *p*-toluidine dans 9 gr. d'éther. On laisse reposer jusqu'à ce que l'odeur de chlorure d'acide ait disparu. On ajoute de l'éther et on traite comme d'habitude. Le *p*-toluide est purifié par cristallisation dans l'alcool après décoloration au moyen du noir animal.

Paquets de fines aiguilles fusibles à 135°-136°. Facilement soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther.

Analyse. — S : 0,2708 — V : 12,6 à 16° — H corr : 730,2 %

Trouvé N % : 5,28 — Calculé pour $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{ON}$ — N % : 5,26

Diméthyl-atropyl-éthane



Cette cétone a été préparée en condensant une molécule de chlorure de diméthyl-atropyle avec 1 molécule plus 25 % d'iodure-zinc-éthyle, c'est-à-dire : $\text{C}^2\text{H}_5\text{I}$ 195 gr. ; Zn/Cu 175 gr. ; éther acétique 37g,5 et toluène 150 gr. L'iodure zinc-éthyle, préparé dans les conditions habituelles,

est refroidi à 0° et on y ajoute le chlorure d'acide goutte à goutte. On laisse reposer deux heures, on décompose par l'eau et on procède aux lavages habituels; après rectification, la cétone bout à 124° sous 12 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Analyse. — S : 0,3792 — CO₂ : 0,3848 — H₂O : 0,0999

Trouvé C % : 82,77 — H % : 8,81

Calculé pour : C¹³H¹⁶O — C % : 82,92 — H % : 8,57

DÉRIVÉ. — *p*-nitrophénylhydrazone. — 3 gr. de cétone sont mélangés avec une solution de 2g,7 de *p*-nitrophénylhydrazine dans l'acide acétique; au bout de 12 heures la précipitation commence, et elle est complète en quelques heures. On purifie par cristallisation dans l'alcool.

Belles aiguilles jaune-rouge, brillantes, fusibles à 129°.

Analyse. — S : 0,0991 — V : 11,4 à 18° — H corr : 734,7 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$

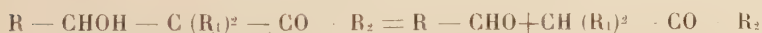
Trouvé N % : 13,05 — Calculé pour C¹⁰H²¹O²N³ — N % : 13,03

CONCLUSIONS

Les principaux résultats obtenus dans les recherches que nous avons décrites peuvent être résumés de la manière suivante.

Tout d'abord, nous avons trouvé une méthode d'un caractère très général, permettant de préparer les éthers acétiques des cétones-alcools β , $\alpha\alpha$ -dialcoylées, type de cétones-alcools inconnu jusqu'ici. La méthode, d'une mise en œuvre facile, donne, d'autre part, de très bons rendements. Nous avons limité le cadre de nos recherches à l'étude de trois cétones acétoxyllées; la première est purement acyclique, la seconde possède un radical phényle fixé sur la fonction cétone et, dans la troisième, ce même radical est, au contraire, fixé sur la fonction alcool.

L'étude de l'action des alcalis, à froid, sur les cétones acétoxyllées nous a d'abord montré que les cétones-alcools correspondantes ne possèdent qu'une stabilité relative, et que toutes sont susceptibles d'un même genre de dédoublement en aldéhyde et cétone.

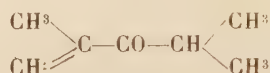


Dans le cas où la cétone acétoxyllée est purement acyclique, la transformation en cétone-alcool par action des alcalis à froid est presque quantitative et, par suite, le dédoublement est à peu près nul. Si R_2 est un radical aryl, le rendement en cétone-alcool est beaucoup moins bon et le dédoublement prend une importance très notable. Si, enfin, le radical aryl occupe la position R, la cétone-alcool n'est plus isolable et le dédoublement est total. Il est d'ailleurs assez remarquable que, dans ce dernier cas, le dédoublement s'effectue non seulement sous l'influence des alcalis à froid mais encore en milieu acide et à la température du bain-marie.

Passant ensuite à l'étude de l'action des alcalis à chaud sur les cétones acétoxyées ou sur les cétones-alcools, nous avons constaté que le phénomène du dédoublement est encore le seul qui se produise dans le cas des cétones-alcools arylées, mais qu'il en est tout autrement lorsqu'il s'agit des cétones-alcools purement acycliques. Avec ces dernières on observe, en effet, dans le cas de la β -oxypseudobutyl-éthylcétone :

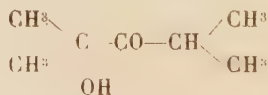
1° Un dédoublement normal en formol et éthylisopropylcétone ;

2° Une transposition de la fonction alcool ou d'un méthyle, transposition suivie de déshydratation, et conduisant finalement à une cétone non saturée : la méthovinyl-isopropylcétone



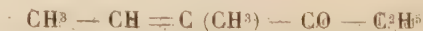
dont la constitution a été établie synthétiquement ;

3° Une hydratation de la cétone non saturée fournissant une cétone-alcool- α à fonction alcool tertiaire, isomère de la cétone-alcool primitive :



Contrairement à ce qu'on pouvait penser d'après les recherches de M. Kling, cette cétone-alcool est stable à la température d'ébullition du naphthalène, et nous avons constaté qu'il en est de même pour le triméthylcarbinol.

Nous avons enfin étudié l'action déshydratante de l'anhydride phosphorique sur les cétones-alcools- β isolables. Dans le cas de l'oxypseudobutyl-éthylcétone, nous avons encore constaté une transposition intéressante : la déshydratation est en effet suivie de la migration d'un groupe méthyle et l'on obtient ainsi une cétone non saturée : le tiglyl-éthane



dont la constitution a été établie par synthèse.

Enfin, l'action de l'anhydride phosphorique sur l'oxy-pseudobutyl-phénylcétone conduit également à une cétone à fonction simple. Celle-ci est isomère avec les cétones non saturées dont on pouvait prévoir la formation et que nous avons préparées synthétiquement, mais elle ne leur est pas identique. Peut-être renferme-t-elle une chaîne triméthylénique, car elle se comporte comme saturée vis-à-vis du permanganate de potasse, mais cette hypothèse est pour le moment invérifiable par voie synthétique.

Vu et approuvé :

Nancy, le 6 février 1909.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 7 février 1909,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

DEUXIÈME THÈSE

>0<

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

—X—

Le Thio-indigo

Vu et approuvé :

Nancy, le 6 février 1909,

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 7 février 1909,

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

IMPRIMERIE P. PIERRON — NANCY
